

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de la oxiprecipitación de disoluciones de cinc**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José María García Álvarez**

DIRECTOR:

**Ángel Vián Ortuño**

**Madrid, 2015**



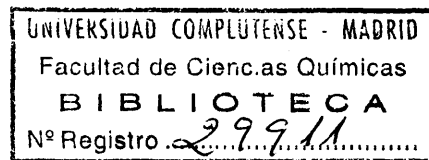
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326701352

T1  
660  
GAR

ESTUDIO DE LA OXIPRECIPITACION DE  
DISOLUCIONES DE CINCO



MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

JOSE MARIA GARCIA ALVAREZ

Madrid, 1976

b16375853  
i 38057839



Este trabajo fué realizado en la Cátedra de Química Industrial de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense. Para su realización ha sido necesario el empleo de las técnicas y aparatos de Microscopía Electrónica y Difracción de Rayos X instalados, respectivamente, en el Servicio de Microscopía y en el Departamento de Química Inorgánica de esta Universidad.

Quiero hacer constar mi más vivo agradecimiento a todos cuantos de forma más o menos directa han contribuido a la realización del presente trabajo. Al Prof. Vian Ortuño, quien como buen conocedor de las pirritas onubenses nos ha facilitado en todo momento los consejos y ayudas que se le han pedido, a la vez que ha dirigido esta Tesis Doctoral.

Que mi más profunda gratitud pueda también llegar al Prof. López Mateos, cuya ayuda y estímulo me ha prodigado a lo largo de todo este estudio.

A los Profesores Gutiérrez Rios y Brú Villaseca por las facilidades que me han otorgado para el uso de los laboratorios de sus Cátedras.



Asímismo quiero hacer extensivo mi reconocimiento por las colaboraciones recibidas, entre las que he de destacar: las de los doctores Serna, Ruiz-Amil y Martín Municio en la eficaz ayuda que me prestaron en el manejo de las técnicas necesarias para el desarrollo de esta investigación; las de los licenciados Castro-Acuña, Sánchez Espinosa y Adrados Gautier por su colaboración en la parte experimental del presente trabajo.



# I N D I C E

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION	2
II. PARTE TEORICA	9
II.1. <u>Oxiprecipitación</u>	9
II.2. <u>Filtrabilidad</u>	13
II.3. <u>Estudio de los precipitados</u>	20
II.3.1. Morfología de las partículas sólidas	22
II.3.1.1. Morfología externa	24
II.3.1.2. Morfología interna	27
III. PARTE EXPERIMENTAL	31
III.1. <u>Oxiprecipitación</u>	31
III.1.1. Instalación experimental	31
III.1.2. Procedimiento operatorio	31
III.1.3. Diseño de experimentos	33
III.1.4. Procedimiento para la determi- nación cuantitativa del cinc	34
III.1.5. Datos experimentales	37
III.1.6. Discusión de resultados	37
III.2. <u>Determinación de las características             de filtrabilidad.</u>	56
III.2.1. Ensayos de filtrabilidad	56
III.2.2. Descripción del aparato	58
III.2.3. Procedimiento operatorio	61
III.2.4. Diseño de experimentos	62
III.2.5. Datos experimentales	62
III.2.6. Cálculo de las características de filtrabilidad de los pre- cipitados	96
III.2.7. Discusión de resultados	109



	<u>Página</u>
III.3. <u>Estudio de los precipitados</u>	138
III.3.1. Composición Química	141
III.3.1.1. Procedimientos analíticos	141
III.3.1.1.1. Determinación de cloruro	143
III.3.1.1.2. Determinación de hierro	143
III.3.1.1.3. Determinación de cinc	144
III.3.1.2. Datos experimentales	147
III.3.1.3. Discusión de resultados	147
III.3.2. Morfología externa	150
III.3.2.1. Preparación de la muestra	151
III.3.2.2. Examen microscópico y fotografía de la muestra	152
III.3.2.3. Datos experimentales	152
III.3.2.4. Discusión de resultados	163
III.3.2.4.1. Forma	163
III.3.2.4.2. Granulometría	163
III.3.3. Morfología interna	170
III.3.3.1. Preparación de la muestra	170
III.3.3.2. Condiciones de operación	171
III.3.3.3. Datos experimentales	171
III.3.3.4. Discusión de resultados	182
III.3.4. Comportamiento térmico	190
III.3.4.1. Procedimiento operatorio	190
III.3.4.2. Datos experimentales	191
III.3.4.3. Discusión de resultados	200
IV. INTERPRETACION DE RESULTADOS	206
IV.1. <u>Relación entre composición química de los sólidos y las condiciones de obtención</u>	207
IV.2. <u>Relación entre rendimientos de recuperación de cinc y composición química</u>	209

IV.3. <u>Relación entre morfología ex-</u> <u>terna y estructura</u>	210
IV.4. <u>Relación entre morfología ex-</u> <u>terna y condiciones de filtra-</u> <u>bilidad</u>	213
V. CONCLUSIONES	218
VI. BIBLIOGRAFIA	222



## I. INTRODUCCION



## I. INTRODUCCION

La extracción de los metales no férreos (cobre, cinc, etc) de ciertos minerales y productos que los contienen en baja concentración suele hacerse mediante lixiviación con soluciones ácidas o salinas de las que después se recupera el correspondiente metal.

Este es el caso del beneficio del cinc contenido en las blendas de baja ley, los minerales sulfuros complejos y las cenizas de pirita. En general, los caminos clásicos seguidos para la recuperación del cinc de las lejías de lixiviación son bastante complicados y consisten en separar por precipitación los elementos acompañantes y finalmente recuperar el cinc en forma de hidróxido o por electrolisis.

La obtención de cinc por estos procedimientos plantea varios problemas, entre ellos la pérdida del cinc por absorción sobre el hidróxido de hierro y la falta de pureza de las lejías para que se puedan electrolizar por los métodos habituales o para que se pueda precipitar el hidróxido.

Para evitar estos inconvenientes se ha registrado un procedimiento para recuperarlo de las disoluciones que lo contienen, en especial de las lejías obtenidas en el tratamiento por vía húmeda de diferen-

tes minerales y productos pirríticos (1) que se basa en el hecho de que el cinc forma, en soluciones de ión cloruro, el complejo clorurado  $\text{Cl}_4\text{Zn}^{2-}$  intercambiable con el anión móvil de una resina aniónica; posteriormente, la columna se eluye con agua con lo que las lejías resultantes contienen exclusivamente iones cloruro y cinc.

La precipitación industrial del hidróxido de cinc a partir de lejías o soluciones de este metal como paso intermedio para obtener el óxido es una operación que, aparentemente, no ofrece dificultades. En teoría, basta añadir un álcali en la cantidad estequiométrica necesaria sobre la lejía de cinc para precipitar el hidróxido correspondiente; sin embargo, este procedimiento no permite llegar a un  $\text{ZnO}$  de pureza aceptable por simple calcinación del hidróxido, pues las características absorbentes de este son tales que retiene elevada proporción de los cationes y aniones presentes.

Por todo esto, el óxido de cinc puro se obtiene habitualmente oxidando el cinc metal en estado de vapor, lo que a su vez exige la obtención electrolítica del cinc a partir de la disolución en ácido sulfúrico del hidróxido de cinc precipitado.

Para soslayar los problemas de impurificación, y los económicos que derivan de la obtención

electrolítica del cinc para después preparar el óxido, se ha propuesto (2) un procedimiento directo y continuo con el que se obtiene un precipitado de oxi-hidróxido de cinc, con lo que la anterior transformación en óxido del 100% se simplifica.

De todas maneras, la presencia junto al cinc de iones que pueden precipitar a pH próximos e inferiores al del hidróxido de cinc, como en particular es el caso de un metal tan extendido como el hierro, impide la obtención de oxi-hidróxidos de cinc totalmente puros. Por ello, para purificar las lejías de forma rápida y económica, no solo de hierro sino también de otros elementos tales como el arsénico, plomo y cobre, se ha registrado otro procedimiento (3) que consiste en un tratamiento oxiprecipitante en condiciones tales que el pH pueda ser regulado dentro de un intervalo en el que se favorezca la oxidación del hierro ferroso, la hidrólisis del hierro férrico y la precipitación de otros elementos extraños, al mismo tiempo que se limita la posibilidad de que el hidróxido de cinc precipite. Dicha oxiprecipitación puede hacerse mediante un sistema oxidante/regulador de acidez, en el que pueden utilizarse como oxidantes muy variadas sustancias, tales como el aire, oxígeno, cloro, etc... y como reguladores óxidos de cinc y amoníaco actuando separada o conjuntamente. Los elementos distintos al hierro se eliminan, igualmente, al formarse diferentes compuestos



intermedios, tales como hidróxidos y arseniatos de hierro, de plomo y de cobre, y en el caso de los últimos también por adsorción iónica en el precipitado complejo que se forma.

La oxiprecipitación puede fundamentarse en el sistema oxidante/amoniaco. En este caso se puede añadir amoniaco a la solución hasta conseguir en la misma un pH comprendido entre 3,4 y 5,5. La temperatura influye favorablemente en la hidrólisis del catión férrico y puede oscilar entre la ambiente y 80°C, de forma que cuando se emplean oxidantes discretamente activos, como aire u oxígeno, la eficacia de la oxidación está muy vinculada a la hidrólisis férrica por lo que es aconsejable trabajar a temperaturas altas, preferiblemente entre 60 y 80°C.

Por otra parte, está comprobado (4) que los productos que se obtienen en la precipitación de los eluidos de cinc contienen proporciones variables de cloruros que los hacen inutilizables para la obtención del cinc por vía electroquímica.

Al añadir amoniaco sobre las lejías de elución concentradas en cloruro y cinc, aparece inicialmente una solución muy dispersa de oxi e hidroxiclорuros de cinc insolubles que sirven de germen para la formación de cristales; luego, durante la precipitación, el producto que hace crecer el cristal tiene un contenido más elevado en óxido e hidróxido de cinc hasta que en las últimas porciones precipitan estos productos practi-

camente puros. En resumen, los óxidos e hidróxidos de cinc precipitados tienen un núcleo de oxi e hidroxí-cloruro y entre ambos extremos se puede encontrar una amplia gama de productos intermedios según el procedimiento y las condiciones de operación en que se obtuvieron; además, el carácter coloidal del hidróxido de cinc y la elevada superficie específica del óxido favorece la retención, por adsorción, de los cloruros que estén empapando el precipitado.

Es evidente, por todo esto, el interés que presenta el estudio de la oxiprecipitación de las disoluciones de cinc eluidas de la columna de cambio de ión, para definir las condiciones óptimas de operación que permitan obtener un producto de calidad, exento de impurezas, con la máxima recuperación del cinc de las lejías y a la mayor velocidad, condiciones todas ellas que inciden sobre la economía del producto.

Además, los productos obtenidos por precipitación tienen unas características relacionadas con su filtrabilidad de enorme interés para el diseño funcional de la operación de filtrado.

En consecuencia, la investigación objeto de esta Memoria tiene tres partes perfectamente definidas: la obtención e identificación de los precipitados, la determinación de sus características tecnológicas de filtración y la definición de la morfología de las partículas.

Los resultados del análisis científico y tecnológico de la variedad de productos que se obtengan por combinación de las variables de operación permitirá aconsejar el procedimiento de obtención del precipitado más adecuado, y proporcionará unos datos con los que se podrá elaborar una teoría que explique y relacione la variación de las condiciones de precipitación con las características técnicas, físicas y estructurales del sólido.

## II. PARTE TEORICA



## II. PARTE TEORICA

### II.1 Oxiprecipitación

El fin hacia el que está dirigida la investigación que se recoge en esta parte de la memoria es el estudio de los rendimientos en la obtención de óxidos y oxihidróxidos de cinc por oxiprecipitación, partiendo de las disoluciones eluidas de la columna de retención del cinc por cambio iónico, en diferentes condiciones de operación.

Para intentar conseguir una mayor velocidad de formación de precipitados de oxihidróxidos de cinc se pensó en la posibilidad de favorecer la fase de formación de óxido incrementando el contacto gas-líquido, mediante la distribución de aire en la suspensión con un turboagitador a elevada velocidad de giro y teniendo en cuenta en todos los casos la influencia que pudiera tener la temperatura. Se pensó que al trabajar a velocidades altas, lo que es posible en la moderna tecnología industrial, se fomentaría la dispersión del aire.

El hecho de que en el proceso se puedan formar óxidos e hidróxidos hizo pensar que las variables influyentes en él debían ser en conjunto las correspondientes a ambos tipos de reacciones; por ello, a la vista de otros trabajos análogos (5,6), se eligieron como

variables, en principio: la temperatura, el grado de agitación, el caudal de aire y la acidez del medio. Como agente básico precipitante se eligió el amoníaco, por presentar ventajas sobre los hidróxidos cálcico-sódicos utilizados en ocasiones, ya que sobre todo en forma gaseosa es fácilmente adicionable a la solución de manera continua y controlada, es un producto barato y asequible, y al parecer no interfiere en la calidad de los precipitados.

El intervalo de pH estudiado es el comprendido entre 5,5 y 9, ambos inclusive. El límite inferior viene impuesto por el pH necesario para la precipitación del hidróxido de cinc, según se deduce al aplicar la ley del producto de solubilidad a disoluciones acuosas de cinc de concentración  $1,66 \cdot 10^{-1}$  molar que es la de las lejías eluías de cinc; como  $P_s = 5 \cdot 10^{-17}$  (7):

$$P_s = (Zn^{2+}) (OH^-)^2$$

$$5 \cdot 10^{-17} = 1,66 \cdot 10^{-1} (OH^-)^2$$

$$(OH^-) = 1,735 \cdot 10^{-8}$$

$$pOH = 7,76$$

$$pH = 6,24$$

Se estimó conveniente estudiar desde el pH = 5,5 para buscar la influencia de la temperatura.

En cuanto al pH superior de precipitación está relacionado con la aparición de productos solubles más estables que el hidróxido de cinc, tal como el ión

cincato y el complejo amoniacal. Respecto al primero, se ha comprobado efectivamente que en ningún caso la solubilidad del hidróxido de cinc puede ser inferior a  $10^{-5,4}$  mol/l (8), con lo que aplicando de nuevo el producto de solubilidad resulta:

$$Ps = (Zn^{2+}) (OH^{-})^2$$

$$10^{-17} = 10^{-5,4} (OH^{-})^2$$

$$(OH^{-}) = 10^{-5,8}$$

$$pOH = 5,8$$

$$pH = 8,2$$

Por otra parte, para la formación del complejo su estabilidad aumenta al incrementarse la concentración de amoniaco y esta crece con el pH de operación o el desarrollo de la precipitación. Para cubrir ambas posibilidades, la de aparición de cincatos y la de formación de complejos, se estimó conveniente trabajar hasta  $pH = 9$ , valor que supera el calculado para la formación de cincato y aportará suficiente concentración de amonio para formar el complejo.

Es interesante conocer, al menos cualitativamente y desde un punto de vista ideal, los fenómenos químicos que se suceden cuando se realiza la precipitación del cinc en función de las variables señaladas antes.

Inicialmente el cinc se encuentra en disolución como  $Zn^{2+}$ . Al añadir amoniaco como agente bá-



sico precipitante se neutraliza parcialmente la acidez del medio hasta llegar a  $\text{pH} = 6,24$  en que se inicia la precipitación, y precipita de forma mucho más rápida a  $\text{pH}$  más alto; entonces si se añade amoniaco suficiente se consigue mantener el  $\text{pH}$  elegido, y en la disolución aparece precipitado y queda  $\text{Zn}^{2+}$  en equilibrio, tanto con el precipitado como con el complejo  $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ , que se forma como consecuencia de la presencia de  $\text{NH}_4^+$  que acompaña a los  $\text{OH}^-$  precipitantes.

Parece evidente que el equilibrio entre la concentración de complejo formado y el cinc precipitado en forma de hidróxido está relacionado con las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  libres, como consecuencia de los hidroxilos utilizados para precipitar. Así, mientras no hay amonio suficiente se está formando el hidróxido, queda cinc libre y se forma algo de complejo; al añadir más amoniaco aumenta la cantidad de amonio, la concentración de complejo crece y continua precipitando  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  hasta que se reduce la concentración de cinc a la necesaria de equilibrio entre precipitado y complejo; a partir de este instante el aumento de amoniaco sirve para disolver el hidróxido de cinc pasando este a acomplejarse.

De acuerdo con este razonamiento se puede prever cuales serán las variaciones en la formación de precipitado y complejo en función del  $\text{pH}$ , temperatura y tiempo, que van a ser las variables a estudiar en

nuestra tarea experimental, ya que las otras variables -grado de agitación y caudal de aire- están ligadas para respetar la capacidad de captación de aire del turboagitador y se mantuvieron constantes a 1500 r.p.m. y 2,5 l/min, para simplificar el desarrollo de este trabajo.

Al aumentar el pH debe incrementarse la velocidad de precipitación y con ella el caudal necesario de agente precipitante, lo que lleva consigo también la velocidad de formación del complejo.

El tiempo está íntimamente relacionado con la adición de agente precipitante, por eso cuando los procesos de precipitación o formación de complejos son rápidos (a pH alto) el equilibrio entre ambos se debe alcanzar inmediatamente.

La formación de complejo se favorece a medida que se eleva la temperatura, ya que los productos son tanto más solubles a medida que las temperaturas son más altas, y en consecuencia el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se solubiliza más, con lo que la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en la disolución es mayor y el equilibrio se desplaza hacia la formación de complejo.

## II.2. Filtrabilidad

Cuando los sólidos se originan en un proceso de precipitación podrán tener características muy diferentes en cuanto a su comportamiento a la

hora de separar las fases sólida y líquida por filtración. El estado físico del sólido, su naturaleza química y estado superficial determinarán la diferente facilidad de filtración, que se relaciona íntimamente con las características de los lechos porosos formados.

La precipitación se realiza por cargas por lo que, lógicamente, a medida que se añade el agente precipitante cambian las características de la suspensión y con ellas las condiciones de filtrabilidad de las distintas suspensiones. Resultan, por tanto, tres variables para estudiar la calidad del precipitado: la temperatura a que se realiza la precipitación, el pH de la suspensión y el tiempo a que se realiza la toma de muestra, esta última influirá doblemente: por la cantidad variable de sólido en la suspensión y por la posible evolución del precipitado.

Como el objetivo de esta parte de la memoria es el estudio químico-técnico de la filtración de los precipitados de oxihidróxido de cinc con el fin de dimensionar el filtro y predecir la calidad de los productos al variar las condiciones de su obtención, interesa determinar las características de filtrabilidad, tal como: tiempo de filtración, volumen de filtrado y superficie de filtración, con el fin de relacionarlas con la calidad de los precipitados ya que, por ejemplo, los precipitados granulares no se apelmazan con la presión y se filtran con facilidad y sin pro-

blemas, mientras que los de caracter gelatinoso y coloidales, embotan facilmente los poros del filtro, son muy sensibles a la presión y difíciles de filtrar.

Diferentes autores (9 a 16) han desarrollado teorías sobre la filtración. En el estudio de nuestros precipitados se trabajó a presión constante, es decir, con velocidades de filtración decrecientes. Para enjuiciar las características de filtrabilidad se ha aplicado la ecuación de Carman (12) al régimen de filtración a presión constante.

Carman ataca el problema de la filtración considerando que el régimen de flujo de filtrado a través de la torta es de caracter laminar, lo que permite aplicar la ley de Fourier y la de Hagen-Poiseuille. Según la primera, la velocidad de filtración se puede expresar por el cociente entre la fuerza impulsora que provoca el flujo de filtración, P y la resistencia que se opone a este flujo, R:

$$\frac{dV}{d\phi} = \frac{P}{R}$$

siendo R suma de la resistencia de la torta al paso del filtrado,  $R_1$  y la del material filtrante,  $R_2$ . Con la ley de Hagen-Poiseuille tenemos:

$$R_1 = \alpha_0 \mu \frac{L}{A}$$
$$R_2 = \beta_0 \mu \frac{L_0}{A}$$

en las que L y  $L_0$  son los espesores de la torta y del

medio filtrante respectivamente; A, la superficie de filtración;  $\mu$  la viscosidad del filtrado y  $\alpha_0$  y  $\beta_0$  son constantes de proporcionalidad. Como el espesor de la torta es directamente proporcional a la cantidad de precipitado W, e inversamente proporcional a la superficie sobre la que se deposita A, se puede escribir:

$$L = \frac{W}{A} k$$

y sustituyendo:

$$R_1 = \alpha_0 \mu \frac{k \frac{W}{A}}{A} = \alpha_0 \mu k \frac{W}{A^2}$$

Si  $\alpha = \alpha_0 k$

$$R_1 = \alpha \mu \frac{W}{A^2}$$

Por otra parte si  $\beta = \beta_0 L_0$

$$R_2 = \beta \frac{\mu}{A}$$

con lo que sustituyendo en la ecuación de Fourier

$$\frac{dV}{d\phi} = \frac{P}{\frac{\mu \alpha W}{A^2} + \frac{\mu \beta}{A}} = \frac{PA^2}{\mu \alpha W + \mu \beta A}$$

que es la ecuación de Carman referida al precipitado seco. Referida a volúmenes de filtrado será:

$$\frac{dV}{d\phi} = \frac{PA^2}{W V + \mu \beta A}$$

en la que w es la cantidad de precipitado seco que se deposita por unidad de volumen de líquido filtrado.

$\alpha$  es la resistencia específica del precipitado.

$\beta$  es la resistencia específica del material filtrante.

Esta ecuación es solo válida para los precipitados absolutamente incomprensibles.

Sobre la última ecuación se observa:

- 1º.- Que la velocidad de filtración por unidad de área filtrante es directamente proporcional a  $A$  e inversamente proporcional al espesor de la torta; por tanto, interesa un área grande para reducir el tiempo de filtración.
- 2º.- Que la concentración de sólidos en la suspensión no influye en la velocidad de filtración, pues si bien  $dV/d\phi$  es inversamente proporcional a  $w$ , también resulta que tanto menos velocidad de filtración será necesaria cuanto menor sea el volumen de filtrado a obtener.
- 3º.- La temperatura influye en la filtración a través de la viscosidad del líquido. Si se desprecia la resistencia del filtro  $\beta$  la velocidad de filtración resulta inversamente proporcional a la viscosidad y esta disminuye en forma doblemente geométrica al aumentar la temperatura.
- 4º.- Interesa diluir la suspensión cuando la viscosidad del líquido turbio original es tan elevada que puede ser rebajada añadiendo otro líquido de viscosidad pequeña.

Para aplicar ahora la ecuación de Carman a la filtración a presión constante se despeja  $d\phi$  de la última ecuación:

$$d\phi = \frac{\mu \alpha_w V}{PA^2} dV + \frac{\mu \beta}{PA} dV$$

y se integra entre los tiempos límites de la filtración 0 y  $\phi$  (principio y fin) :

$$\phi = \frac{\mu w \alpha}{2PA^2} V^2 + \frac{\mu \beta}{PA} V$$

Para utilizarla en la práctica se divide por V, con lo que se obtiene:

$$\frac{\phi}{V} = \frac{\mu \alpha_w}{2PA^2} V + \frac{\mu \beta}{PA}$$

que es la ecuación de la recta que se obtiene al representar en ordenadas los valores experimentales de  $\phi/V$  y en abscisas los de V. En ella, la ordenada en el origen da el valor del cociente:

$$\frac{\mu \beta}{PA}$$

mientras que la pendiente de la recta es la expresión:

$$\frac{\mu w \alpha}{2PA^2}$$

Si experimentalmente se trabaja a presión y con superficie de filtración constante se pueden calcular los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  con lo que la última ecua-

ción puede servir para calcular las características de filtrabilidad de un sistema siempre que se mantengan las mismas condiciones experimentales.

De todas formas, la resistencia específica de la torta es sensible a ligeros cambios en una misma suspensión por reordenación y empaquetamiento de las partículas finas en el seno de la torta al ocupar éstas los huecos entre partículas mayores. También puede haber una distorsión y deformación de las partículas compresibles bajo una presión prolongada y, por otra parte, fenómenos de hidratación, adsorción y de tipo electrocinético tienen una gran influencia sobre el valor de la resistencia específica.

Este gran número de factores ya ofrece suficientes dificultades para la elaboración de una teoría general de la filtración pero es que, además, prácticamente todas las tortas están formadas por partículas más o menos compresibles en las que su porosidad y resistencia específica no se mantienen constantes en el interior de la torta; la porosidad es mínima en los puntos de contacto de la torta con el medio filtrante y máxima en la superficie por la que penetra el líquido; por tanto, la resistencia específica puntual aumenta a medida que el líquido penetra en la torta, si ésta es compresible.

Por último, es interesante recoger aquí, la conclusión experimental a que ha llegado Grace (15)



que dice que el factor más influyente sobre la resistencia de una torta es el grado de floculación de sus partículas, frente a él la influencia de la forma, tamaño y granulometría de las partículas es despreciable.

### II.3 Estudio de los precipitados

La adición de álcalis, más o menos fuertes, a disoluciones iónicas del tipo de nuestras lejías conduce a la precipitación de oxi-hidróxidos del catión correspondiente y la presencia en la lejía de iones cloruro puede dar origen a la aparición en el precipitado de hidroxisales del catión.

Las hidroxisales metálicas constituyen un interesante grupo de compuestos cuyo estudio se inició en el año 1930 por el Prof. W. Feitknecht (17), a cuyos trabajos (18,19,20) hay que añadir, junto con otros, los realizados en los últimos años en el Instituto de Química Inorgánica del C.S.I.C. (21 a 26). La precipitación de estos compuestos constituye un fenómeno complejo en el que intervienen factores muy diversos: naturaleza y concentración de los iones presentes en la disolución, temperatura y velocidad a que se verifica la precipitación y, también, sobre el precipitado podrán influir las condiciones del proceso de envejecimiento, especialmente la temperatura y el tiempo.

Cuando la adición del álcali se realiza de una manera rápida y solo existe una modificación del hidróxido o del óxido, se forma un precipitado, gene-

ralmente cristalino, muy disperso, que presenta un retículo desordenado. Entre este precipitado y la disolución se establece un equilibrio metaestable que al ir envejeciendo los cristales pasa a estable, por la aparición de una forma inactiva constituida por cristales de mayor tamaño y ordenación.

En el caso de que el hidróxido presente una forma amorfa, la pérdida de actividad puede ir unida a fenómenos de condensación. Si el óxido metálico es más estable que el hidróxido precipitado inicialmente, este puede deshidratarse.

Si la cantidad de álcali añadida para precipitar el hidróxido es menor de la necesaria, se forman en primer lugar modificaciones activas de la hidroxisal y al envejecer la forma activa pasa a inactiva a través de un proceso único o mediante pasos intermedios. Así, según las concentraciones de ión metálico e hidroxilo presentes, la temperatura y la velocidad de precipitación, o las condiciones de envejecimiento, pueden obtenerse compuestos que van desde el hidróxido  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  hasta el óxido  $\text{ZnO}$  pasando por los hidroxicloruros más básicos como puede ser el  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

En el Instituto de Química Inorgánica del C.S.I.C., García Martínez y Cano Ruiz (27) han investigado algunas propiedades de las hidroxisales de metales pesados bivalentes. De los resultados experimentales se deduce:

- 1º.- Los hidroxiclорuros recién precipitados tienen un contenido de cationes en su composición química y una densidad menor que los productos envejecidos.
- 2º.- Los espectros de infrarrojo presentan todos una sola banda de tensión de  $3.470\text{ cm}^{-2}$ , lo que muestra que los  $\text{OH}^-$  de la red son de una sola clase y, además, que su asociación es débil como se deduce de la escasa anchura de la banda.
- 3º.- Las gráficas del análisis térmico diferencial del hidroxiclорuro de cinc, correspondientes tanto a muestras recién precipitadas como a envejecidas, son análogas en todo presentando tres efectos endotérmicos aproximadamente a  $170^\circ$ ,  $240^\circ$  y  $540^\circ\text{C}$ , correspondientes a la pérdida de agua de hidratación, agua de cristalización y desprendimiento de  $\text{ClH}$ .

En esta parte de la memoria se buscan las relaciones que pudiera haber entre las características del precipitado y sus condiciones de obtención.

### II.3.1. Morfología de las partículas sólidas.

El estudio desarrollado de este apartado tiene como fin encontrar la estructura, forma, tamaño, y granulometría de los precipitados sobre los que está centrada la investigación.

Cuando los sólidos se originan en un proceso de precipitación, como es nuestro caso, inicialmente se forman los núcleos cristalinos que en su desarrollo dan origen a las cristalitas, de carácter metaestable; debido a su elevado contenido energético se unen entre si formando los agregados primarios, también metaestables. Las partículas elementales estables se originan por el reagrupamiento y reordenación de los agregados primarios; en esta fase de la formación del sólido aparece la forma, fenómeno complicado y no bien conocido en el que como consecuencia de un reparto energético no uniforme en las cristalitas aparecen los hábitos de crecimiento acicular, esferoidal o laminar.

Los agregados están formados por la unión de varias partículas elementales, son muy compactos y se comportan como una partícula única. A veces dan origen a los aglomerados, siendo las uniones entre ellos muy lábiles.

El trabajo experimental que se ha desarrollado se relaciona con la estructura elemental de los sólidos, pues si bien desde el punto de vista tecnológico nos bastaría con conocer el tamaño de los aglomerados, este no es suficiente cuando se trata de llegar a un conocimiento más profundo de las propiedades del sólido que es lo que hemos perseguido.

La red interna de la celda fundamental de un cristal condiciona la forma externa de las partículas

elementales. La precipitación de nuestras lejías conducirá a la formación de oxi-hidroxicloruros de cinc y, por ello, las estructuras de estos compuestos tendrán gran influencia sobre la forma externa.

Los hidroxicloruros de cinc con estructura de capas sencillas son dos, el  $\alpha$ -Zn(OH)Cl y el  $\beta$ -Zn(OH)Cl cristalizando respectivamente en los sistemas monoclinico y ortorrómbico (28,19). Además de estos hidroxicloruros existen el hidroxicloruro III de cin,  $6\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ , y el II,  $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  cuya estructura es en red en láminas dobles; de ellos, solo se ha determinado completamente la estructura del hidroxicloruro II, ó 4:1 de Zn por Nowacki y Silverman (29). Presenta un retículo hexagonal triplemente primitivo y simetría romboédrica.

Finalmente, la estructura del óxido de cinc es de simetría hexagonal. Su estructura también puede considerarse aunque un tanto artificialmente como compuesta por tetraedros de  $\text{ZnO}_4$  ó  $\text{OZn}_4$  en ordenación compacta hexagonal con las aristas de los tetraedros de capas alternas girados  $180^\circ$  alrededor del eje c. (30).

#### II.3.1.1. Morfología externa.

De acuerdo con consideraciones anteriores, en este apartado se estudian las características más importantes de las partículas elementales apoyándonos en ciertas técnicas que se han desarrollado notable-

mente en los últimos años.

Ante la importancia adquirida por el control del tamaño de partícula en importantes industrias, tales como cemento, materiales cerámicos, polvos metálicos, pigmentos, etc, han surgido una amplia variedad de métodos (31,32,33) cuyos fundamentos se resumen someramente a continuación. En todo caso la elección del más adecuado dependerá del intervalo de tamaños de las partículas a estudiar.

Entre los procedimientos más generalmente usados se encuentran: el tamizado, la sedimentación, el conteo eléctrico y la microscopía.

El tamizado es sin duda el más sencillo y consiste en pasar el material por una serie de tamices o cedazos de luz de malla progresivamente decrecientes hasta la de 325 mallas ( $44\mu$ ).

Los métodos de sedimentación se basan en el hecho de que las partículas de un determinado producto caen en el seno de un fluido a una velocidad uniforme y proporcional a su tamaño (Ley de Stokes). Estos procedimientos han evolucionado considerablemente desde la simple pipeta de Andreasen hasta las refinadas balanzas de sedimentación que operan electrónicamente.

El procedimiento más reciente para determinar la distribución granulométrica de partículas es el conteo eléctrico. Consiste en medir la resistencia

eléctrica que ofrece un electrolito en el que se encuentra en suspensión el sólido, teniendo en cuenta que aquella varía proporcionalmente con el volumen de las partículas sólidas que atraviesan un pequeño orificio acompañando al electrolito; un contador acusa las variaciones de resistencia y registra el número de partículas que atraviesan el circuito. La parte electrónica del aparato incluye un sistema de conteo que acusa solo los cambios de resistencia originados por partículas de un tamaño superior a una determinada medida, lo que permite construir la curva de distribución granulométrica.

La microscopía es el procedimiento que para nuestros oxihidróxidos parece dar una información más completa sobre la forma, dimensiones y distribución de tamaños de las partículas. El microscopio óptico permite distinguir partículas que posean una dimensión principal de hasta  $0,25\mu$ , pero siempre que se trabaje por encima de los 1.000 aumentos el campo del microscopio óptico tiene muy poca profundidad y las imágenes aparecen poco nítidas.

En las dos últimas décadas el empleo de la microscopía electrónica ha superado de forma definitiva el problema de la caracterización de partículas sólidas. Este sistema incluye un amplio rango de aumentos y su poder de resolución es del orden de la millonésima de milímetro que sobre una fotografía-susceptible de ampliación- se puede hacer aún mayor. Las limitacio-

nes que podrían suponer el alto costo de los instrumentos, la falta de color que proporcionaría más contraste o el difícil manejo, son mínimas frente a las ventajas que supone disponer de un aparato preciso, de alto poder resolutivo y adaptable a la medida de un amplio campo de dimensiones.

#### II.3.1.2. Morfología interna.

Los sólidos poseen algún grado de ordenación o periodicidad en la disposición de sus átomos o son amorfos. Frecuentemente se presentan sustancias con un grado de ordenación bajo o viceversa, como consecuencia de las condiciones de obtención o posible evolución del producto, para estos casos se define el grado de cristalinidad como la proporción de fracción cristalina existente en una sustancia amorfa.

Cada sustancia cristalina tiene una morfología definida que aparece formada por la repetición infinita de una unidad estructural (celda elemental). Es evidente, por tanto, que cualquier tipo de cristal puede ser definido en términos de las longitudes de las aristas de su celda elemental y de los ángulos que forman sus caras.

El método más generalmente aceptado para el estudio de las estructuras cristalinas consiste en la difracción de rayos X. Cuando un haz de rayos X se dirige contra un cristal no solo se reflejan en la super-



ficie más externa de los átomos sino que penetran en el cristal hasta una cierta profundidad, de modo que las ondas de difusión que parten de los átomos situados en el interior, contribuyen a la formación del rayo reflejado. Para que los rayos dispersos por un conjunto tridimensional de átomos estén en fase, es decir, que ocurra una interferencia constructiva entre los rayos reflejados en los distintos planos paralelos se ha de verificar que la diferencia de marcha de cada dos ondas elementales sucesivas ha de ser necesariamente igual a un múltiplo entero de la longitud de onda, o sea,

$$2L = 2d \sin \theta = n \lambda$$

que es la expresión de la ley de Bragg que impone la dirección de los rayos difractados.

La radiación emitida por la difracción de rayos X es recogida por un detector, (Geiger, proporcional o de centelleo) pasa a un selector de alturas de impulsos y por fin es registrada gráficamente.

El método seguido para el estudio de la estructura cristalina es el de cuerpos pulverulentos de Debye y Sherrer basado en que si un cristal se tritura hasta reducirlo a polvo fino y se ilumina con un rayo de luz Roentgen monocromática, a causa del desorden en que se encuentran los cristalitos alguno de ellos formará con seguridad un rayo reflejado y característi-

co, relacionado con la distancia reticular por la ley de Bragg.

El tamaño ideal de los cristalitos para la difracción de rayos X debe estar comprendido entre 10 y  $0,05\mu$ , pues si estos son muy pequeños las líneas de difracción se ensanchan, dependiendo de la dimensión media del cristalito (34), y si son mayores se obtienen líneas punteadas en las que no es posible hacer medidas exactas.



### III. PARTE EXPERIMENTAL



### III. PARTE EXPERIMENTAL.

#### III.1. Oxiprecipitación.

##### III.1.1. Instalación experimental.

La obtención de precipitados se llevó a cabo en la instalación esquematizada en la figura 1, diseñada para trabajar por cargas de hasta 30 litros de lejías.

Consta de un turboagitador que lleva acoplado un sistema de calefacción controlada así como un medidor del grado de acidez.

##### III.1.2. Procedimiento operatorio.

En el reactor se colocaba la disolución, se calentaba hasta la temperatura del trabajo y posteriormente se agregaba amoníaco con agitación hasta llegar al pH deseado. A partir del momento en que se inicia la adición del amoníaco, y a intervalos de tiempo definidos, se tomaron muestras de 150 c.c. de suspensión para controlar el grado de conversión del cinc; para ello se filtraba la suspensión y en las lejías se determinaba el cinc no precipitado.

Una vez agotado el cinc de la disolución o pasado el tiempo suficiente como para considerar que se había llegado al equilibrio, que en nuestro caso fueron los 50 minutos, se da por finalizado el proceso. La suspensión obtenida se filtraba y el precipita-

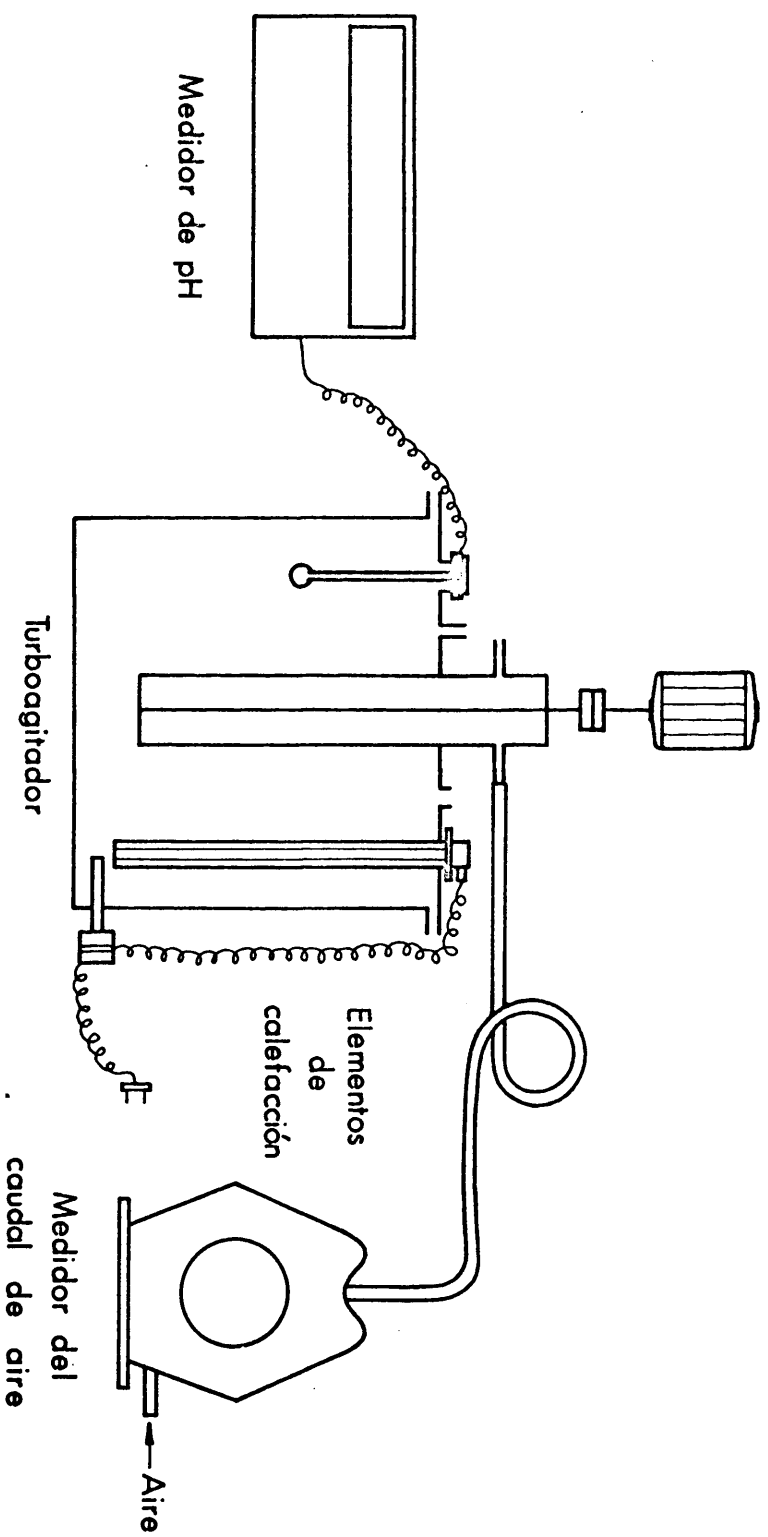


FIG. 1.- Instalación experimental.

do se lavaba abundantemente reservándose para su posterior estudio.

### III.1.3. Diseño de experimentos.

De acuerdo con las consideraciones precedentes debemos tener en cuenta para programar los experimentos las variables: pH y temperatura, manteniendo constante la agitación, lo que a su vez impone el caudal de aire, ya que estas dos últimas variables están ligadas para respetar la capacidad de captación de aire del turboagitador. La velocidad elegida fué de 1.500 r.p.m.

El intervalo de pH estudiado es el comprendido entre 5,5 y 9, ambos inclusive.

Respecto a la temperatura se buscó su influencia desde 20 a 90° C.

Todos los ensayos se realizaron sobre 20 litros de lejías procedentes de la elución de la columna de cambio iónico, en las que el cinc quedaba retenido. Su concentración en todos los casos era de 10,55 gr/l. de Zn.

En resumen los valores de las distintas variables en el ensayo factorial son:

pH: 5,5, 6, 7, 8, 9.

t(°C): 20, 45, 80, 90.

Tiempo (min): 5, 10, 20, 30, 50.



III.1.4. Procedimiento para la determinación cuantitativa del cinc. (35)

Se toman 20 c.c. de la lejía resultante de filtrar la suspensión, se añaden 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se calienta hasta desprendimiento de abundantes humos blancos; después se diluye hasta un volumen de 250 c.c., se calienta a ebullición y se añaden lentamente de 25 a 30 ml. de disolución saturada de tiosulfato sódico, para precipitar el sulfuro de cobre. La ebullición se continua hasta que el precipitado aglomera y la disolución aclara. Entonces, se hace una nueva adición de un mililitro o más si fuera necesario, de la disolución saturada de tiosulfato sódico, con lo que aparece un tinte lechoso que por segunda vez se hace desaparecer mediante ebullición.

Después que la disolución ha aclarado se filtra con rapidez y en caliente a través de papel ordinario. El precipitado se lava rápida y copiosamente con agua fría.

La disolución junto con los líquidos de lavado se concentra hasta un volumen de unos 200 ml. Se enfría y se añade poco a poco y agitando amoniaco concentrado hasta neutralizar. A continuación, se agregan 10 ml. de ácido sulfúrico 1:1, se lleva a ebullición, se añaden 20 ml. de disolución saturada de tiosulfato sódico y se continua hirviendo hasta reducir su volumen aproximadamente a unos 200 ml. Se diluye con unos

50 c.c. de agua caliente y se prosigue la ebullición varios minutos más hasta aglomerar bien el azufre. Se filtra en caliente y se lava la masa de azufre con agua destilada, también caliente. El volumen de la disolución filtrada junto con los líquidos de lavado no deberá exceder de 350 c.c.

A continuación se añaden 25 ml. de ácido acético 1:1, se mide el pH de la disolución y se lleva a pH=3 con acetato amónico o con ácido sulfúrico 1:1, según que el pH inicial fuera menor o mayor que 3, respectivamente.

Se calienta hasta 50-60°C y manteniendo esta temperatura se pasa una corriente rápida de sulfuro de hidrógeno durante media hora.\*

Seguidamente se filtra a través de papel de filtro ordinario refiltrándose la primera porción. Sobre el mismo vaso en que se realizó la precipitación se coloca el embudo, con el filtro abierto, conteniendo el precipitado y se arrastra este mediante ácido sulfúrico 1:30 hirviendo. Para utilizar la menor cantidad posible de este reactivo se alterna el arrastre con agua destilada hirviendo, debiendo quedar el papel de filtro completamente limpio. El volumen total no excederá de 100 ml.

Se deja enfriar, se añaden 10 gotas de agua oxigenada de 100 volúmenes con objeto de oxidar el hierro ferroso y se calienta a ebullición para eliminar el exceso de agua oxigenada y aglomerar el azufre. En

caliente se precipita el hidróxido férrico con amoniaco concentrado en la cantidad necesaria más 5 ml. en exceso. Se hierve un minuto y se filtra a través de papel de filtro Albet nº 242, sobre un vaso de 500 ml. El precipitado y vaso se lavan una vez con agua destilada fría, reservándose el vaso. Sobre este vaso se disuelve el precipitado de hidróxido férrico con ácido sulfúrico 1:30 caliente, alternando el lavado ácido con lavados de agua destilada hirviendo.

En la disolución obtenida se precipita de nuevo el hidróxido férrico con la cantidad necesaria de amoniaco y 5 ml de exceso. Se hierve un minuto y se filtra a través de papel de filtro Albet nº 242, recogiendo el filtrado en el vaso de 500 ml que contiene la disolución anterior. El vaso y precipitado se lavan una vez con agua destilada fría y se incorporan los líquidos de lavado a la misma disolución.

Seguidamente se agregan a la disolución unas gotas de rojo de metilo y ácido sulfúrico 1:1, justamente hasta que el indicador vire al rojo. Entonces se añaden 5 ml más de ácido sulfúrico 1:1, se hierve la disolución para destruir los vestigios de agua oxigenada que pudiera retener y se concentra hasta un volumen de unos 60 ml.

Se deja enfriar, se añaden 50 ml de reactivo mercuritiocianato amónico, o más si fuera necesario, para precipitar totalmente el cinc. El precipitado se deja en reposo una noche y se filtra a través de placa filtrante del nº 4, previamente tarada. Se lava una

vez el vaso y cinco el precipitado con el reactivo mercuritiocianato amónico diluido 50 veces con agua destilada.

Por último, se seca en la estufa a 105-110°C durante dos horas, se deja enfriar y se pesa. Esta pesada dará por diferencia con la de la placa filtrante vacía, el peso de mercuritiocianato de cinc obtenido.

Para el cálculo del cinc contenido en la lejía se utiliza la siguiente fórmula:

$$g/l \text{ Zn} = \frac{1310}{10V_m} (\text{Peso de mercuritiocianato de cinc})$$

$V_m$  = volumen de la muestra líquida en c.c.

#### III.1.5. Datos experimentales.

Operando de la forma descrita en III.1.2. y analizando las lejías por el procedimiento indicado en III.1.4. se obtuvieron los resultados recogidos en la tabla 1.

#### III.1.6. Discusión de resultados.

Para estudiar la influencia de las variables de operación sobre el rendimiento de recuperación del cinc se han hecho dos series de diagramas; en la primera (fig. 2) se representa la conversión frente al tiempo en que se desarrolla el proceso, tomando como parámetro de la familia de curvas la temperatura; en la segunda (fig. 3), también se representa la conversión frente al tiempo de reacción, pero tomando co-

Tabla 1.- Resultados de los experimentos de precipitación de lejías de cinc.					
Condiciones de toma de muestra. pH    T(°C)    Ø(min)			Concentración de Zn en lejía g/l	Zn precipitado g/l	Conversión $\frac{\text{Zn pre.}}{\text{Zn ini.}} \cdot 100$
5,5	45	0	10,55	0,00	0,00
		5	10,27	0,28	2,73
		10	10,32	0,23	2,25
		20	10,32	0,23	2,25
		30	10,31	0,24	2,35
		50	10,28	0,27	2,61
5,5	80	0	10,55	0,00	0,00
		5	8,33	2,22	21,07
		10	5,52	5,03	47,69
		20	5,59	4,96	47,08
		30	5,58	4,97	47,11
		50	5,35	5,20	49,34
5,5	90	0	10,55	0,00	0,00
		5	3,47	7,08	67,19
		10	3,52	7,03	66,68
		20	3,52	7,03	66,72
		30	3,61	6,94	65,85
		50	3,59	6,96	66,00
6,0	20	0	10,55	0,00	0,00
		5	10,16	0,39	3,74
		10	10,18	0,37	3,59
		20	10,13	0,42	4,03
		30	10,14	0,41	3,91
		50	10,03	0,52	4,98

Tabla 1. Continuación					
Condiciones de toma de muestra. pH    T(°C)    Ø(min)			Concentración de Zn en lejía g/l	Zn precipitado g/l	Conversión $\frac{\text{Zn pre.}}{\text{Zn ini.}} \cdot 100$
6,0	45	0	10,55	0,00	0,00
		5	10,04	0,51	4,89
		10	7,27	3,28	31,13
		20	5,15	5,40	51,26
		30	4,86	5,69	54,01
		50	4,88	5,67	53,74
6,0	80	0	10,55	0,00	0,00
		5	2,81	7,74	73,36
		10	1,05	9,50	90,04
		20	0,58	9,97	94,50
		30	0,52	10,03	95,07
		50	0,59	9,96	94,40
6,0	90	0	10,55	0,00	0,00
		5	0,98	9,57	90,77
		10	0,91	9,64	91,42
		20	0,95	9,60	91,01
		30	0,87	9,68	91,78
		50	0,90	9,65	91,47
7,0	20	0	10,55	0,00	0,00
		5	0,92	9,63	91,27
		10	0,91	9,64	91,37
		20	0,69	9,86	93,45
		30	0,70	9,85	93,45
		50	0,49	10,06	95,35

Tabla 1. Continuación.					
Condiciones de toma de muestra. pH T(°C)            Ø(min)			Concentración de Zn en lejía g/l	Zn preci- pitado. g/l	Conversión $\frac{\text{Zn pre.}}{\text{Zn ini.}} \cdot 100$
7,0	45	0	10,55	0,00	0,00
		5	0,35	10,20	96,68
		10	0,27	10,28	97,44
		20	0,25	10,30	97,63
		30	0,25	10,30	97,63
		50	0,27	10,28	97,44
		7,0	80	0	10,55
5	0,35			10,20	96,76
10	0,27			10,28	97,48
20	0,32			10,23	97,01
30	0,33			10,22	96,96
50	0,23			10,32	97,88
7,0	90			0	10,55
		5	0,34	10,21	96,81
		10	0,38	10,17	96,39
		20	0,35	10,20	96,75
		30	0,24	10,31	97,80
		50	0,20	10,35	98,18
		8,0	20	0	10,55
5	0,45			10,10	95,73
10	0,29			10,26	97,25
20	0,08			10,47	99,24
30	0,10			10,45	99,05
50	0,10			10,45	99,05

Tabla 1. Continuación					
Condiciones de toma de muestra pH    T(°C)    Ø(min)			Concentración de Zn en lejía g/l	Zn precipitado g/l	Conversión $\frac{\text{Zn pre.}}{\text{Zn ini.}} \cdot 100$
8,0	45	0	10,55	0,00	0,00
		5	0,23	10,32	97,81
		10	0,37	10,18	96,49
		20	0,56	9,99	94,69
		30	0,55	10,00	94,78
		50	0,62	9,93	94,12
8,0	80	0	10,55	0,00	0,00
		5	0,92	9,63	91,27
		10	2,49	8,06	76,39
		20	2,98	7,57	71,75
		30	3,12	7,43	70,42
		50	3,27	7,28	69,00
9,0	20	0	10,55	0,00	0,00
		5	0,35	10,20	96,68
		10	0,99	9,56	90,61
		20	1,57	8,98	85,11
		30	1,69	8,86	83,98
		50	1,88	8,67	82,18
9,0	45	0	10,55	0,00	0,00
		5	1,57	8,98	85,19
		10	4,43	6,12	58,01
		20	5,64	4,91	46,58
		30	5,50	5,05	47,87
		50	5,34	5,21	49,43



Conversión  $\left( \frac{\text{Zn precipitado}}{\text{Zn inicial}} \cdot 100 \right)$

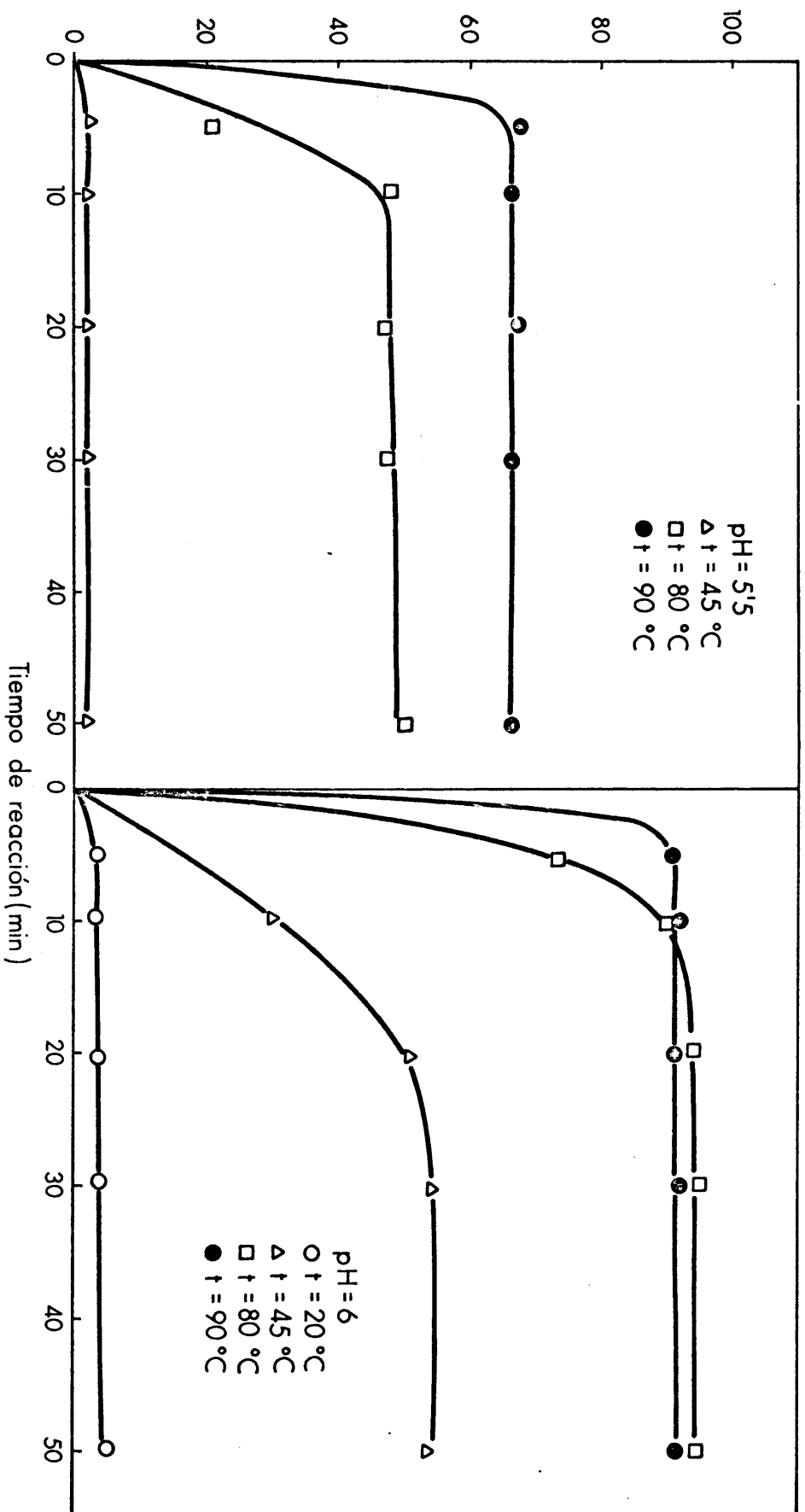


FIG. 2.- Conversión de las lejías de cinc.

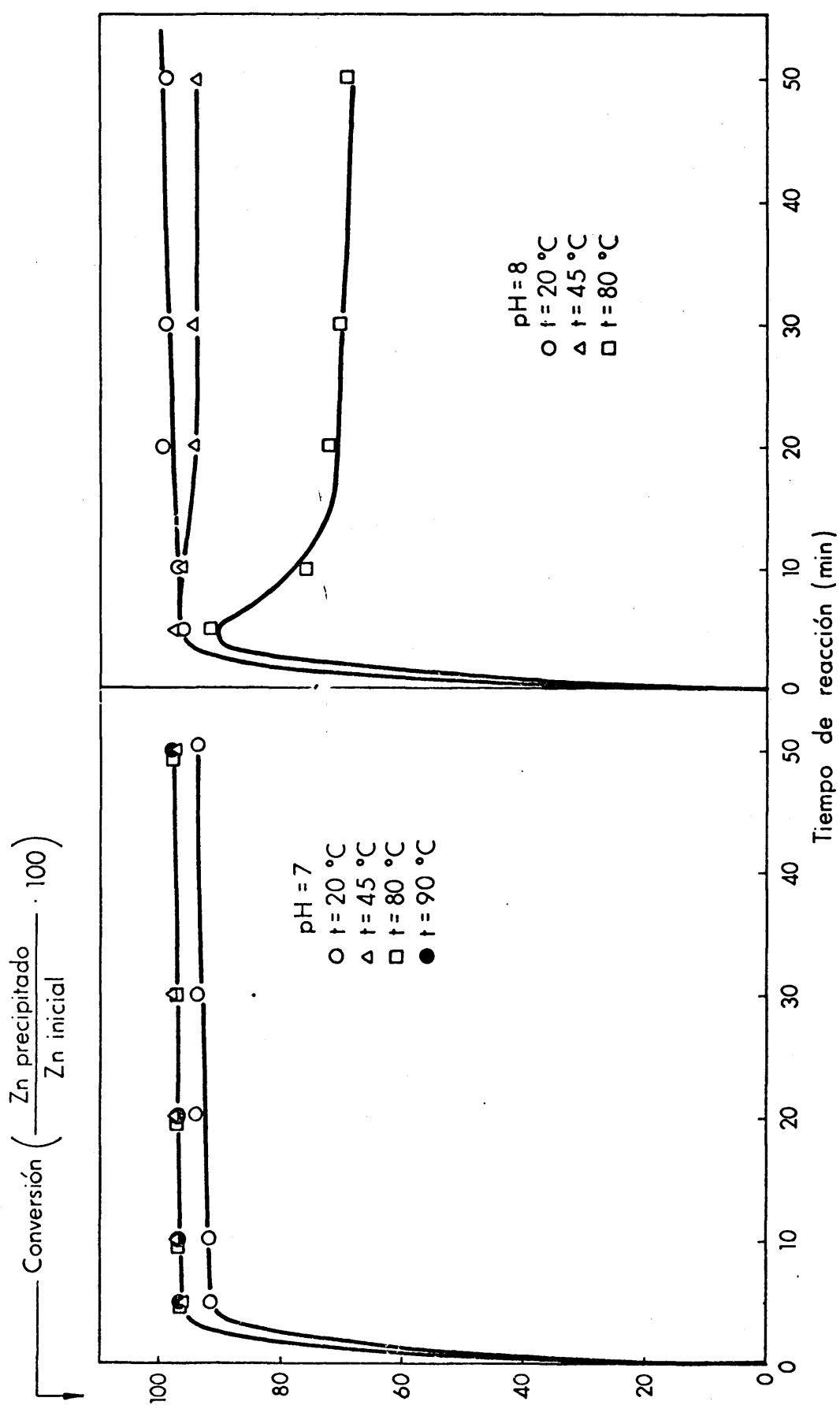


FIG. 2(Cont.).- Conversión de las leíjas de cinc.

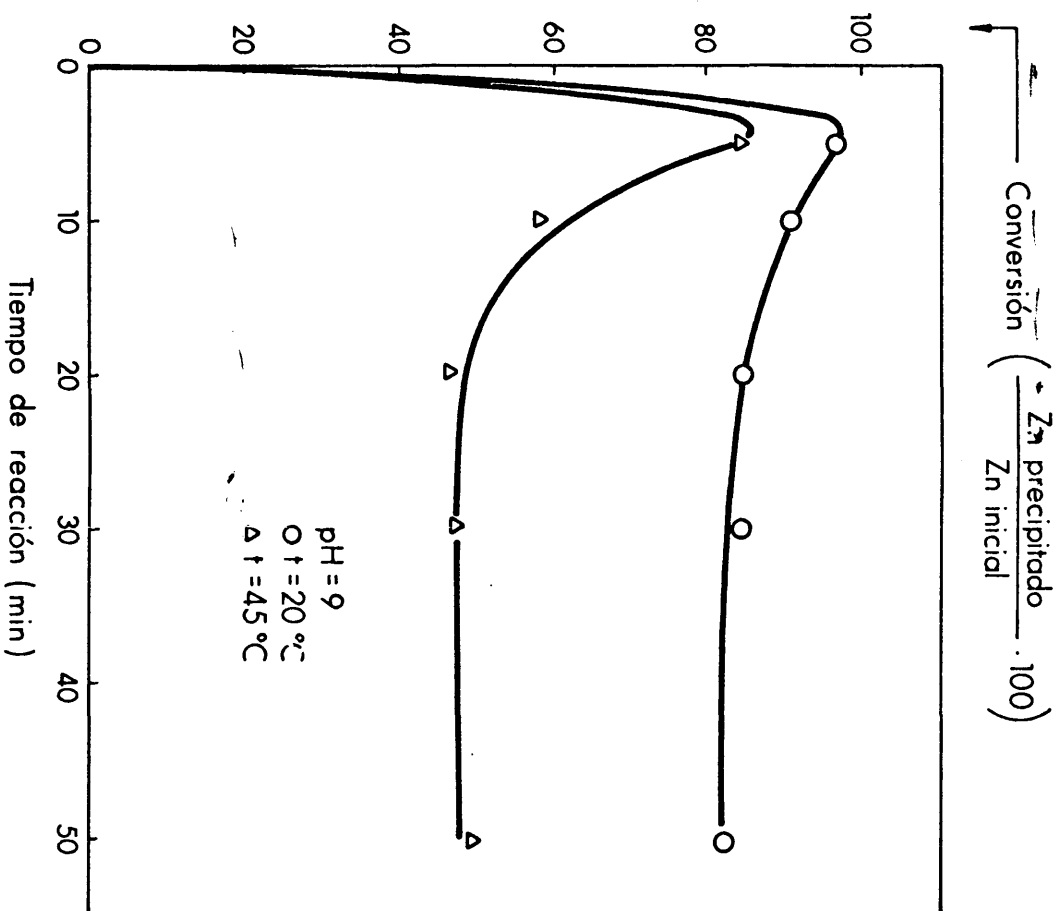


FIG. 2 (Cont.) - Conversion of leijás de cinc.

Conversion  $\left( \frac{\text{Zn precipitado}}{\text{Zn inicial}} \cdot 100 \right)$

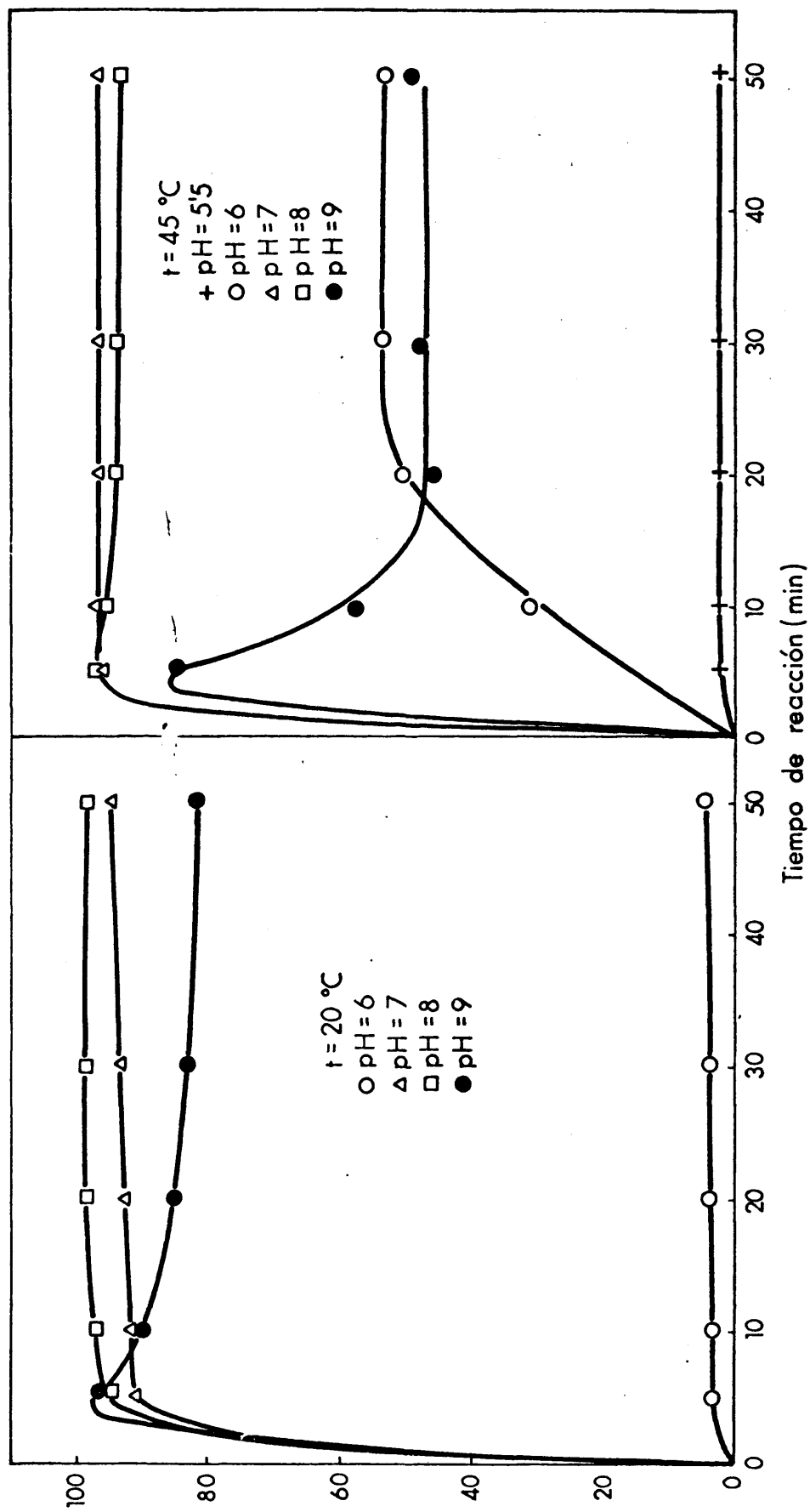


FIG. 3.- Conversión de las leñas de cinc.

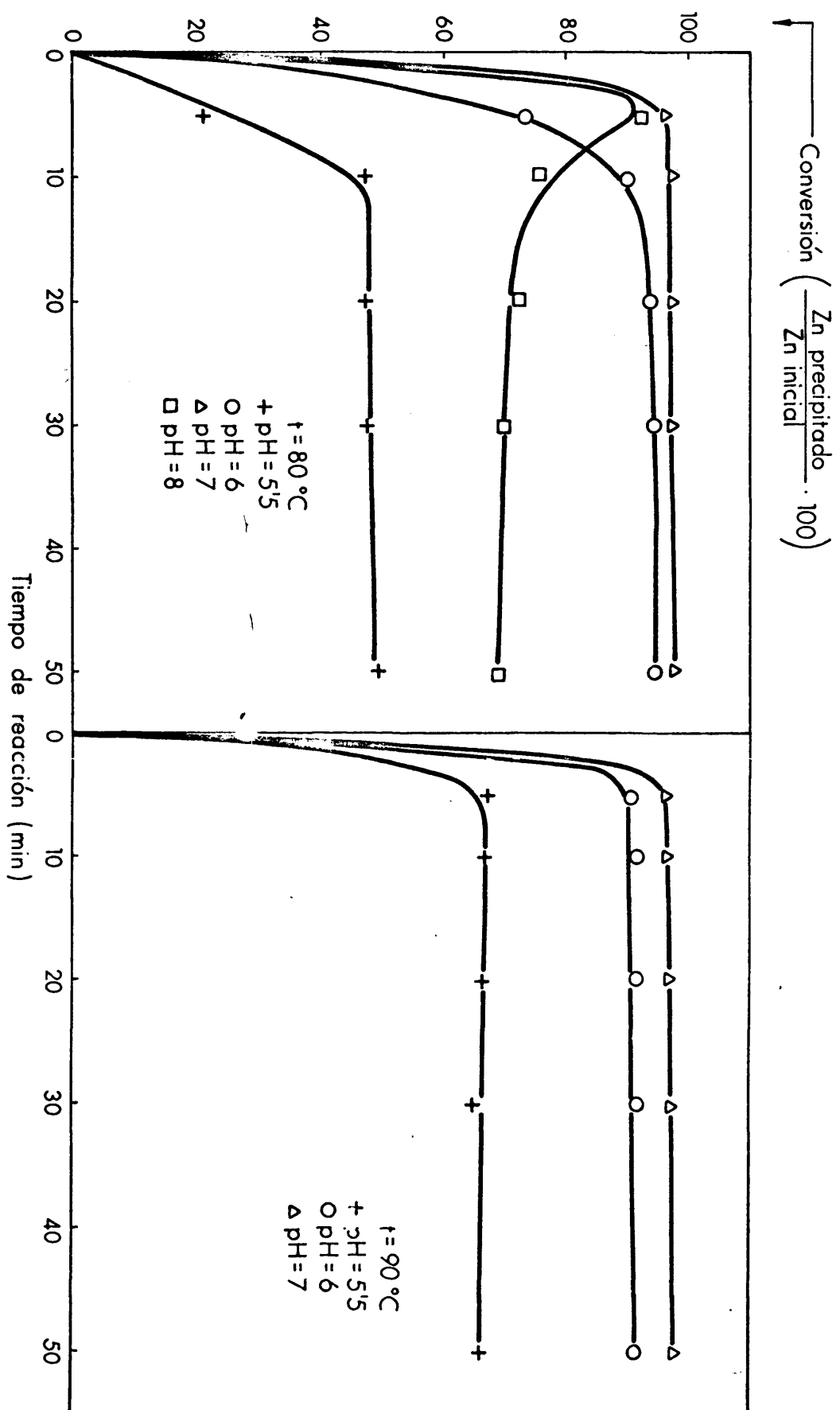


FIG. 3(Cont.).- Conversión de las lejías de cinc.

mo parámetro de la familia de curvas el pH de precipitación. Evidentemente ambas son equivalentes pero se han hecho para facilitar la visión de las variaciones de conversión en función de la temperatura, el pH y el tiempo de reacción.

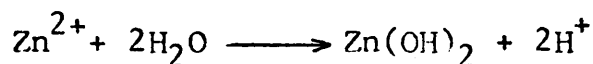
En la figura 2 se observa cualitativamente como influye la temperatura sobre la precipitación. Se distinguen dos comportamientos diferentes, según se trabaje a pH = 5,5 , 6 y 7 ó pH = 8 y 9; en el primer caso las conversiones se incrementan al aumentar la temperatura, al igual que se observa un incremento en las velocidades de reacción; sin embargo, cuando se trabaja a pH= 8 y 9 el proceso presenta dos etapas bien definidas: una precipitación violenta y casi total, en la que practicamente no se observa la influencia de la temperatura y después la disolución del precipitado, que alcanza a porcentajes mayores cuanto mas alta es la temperatura de trabajo.

En la figura 3 se puede ver con mayor claridad la influencia del pH. Cuando se trabaja a 20°C la conversión aumenta a medida que crece el pH, excepto para el caso de pH=9 en que ya se distingue la etapa de precipitación rápida y la de disolución del precipitado. En las precipitaciones realizadas a 45°C se ve como los procesos realizados a pH= 5,5 , 6 y 7 son exclusivamente de precipitación, mientras que los de

pH= 8 y 9 presentan precipitación y disolución del precipitado. Por último, en las precipitaciones realizadas a 80° y 90°C también hay precipitación sin disolución cuando se trabaja a pH= 5,5, pH= 6 y pH= 7. En conjunto se puede decir que el aumento de temperatura favorece la disolución de los precipitados en hidróxido amónico.

Estos resultados parecen tener justificación de la siguiente manera. A pH= 5,5 y 45°C así como a pH=6 y 20°C prácticamente no hay precipitado porque la proximidad al pH inicial de precipitación calculado (pH=6,24), solo permite que precipiten los elementos que llevan las lejías como impurezas, tal como hierro, cobre, etc., de forma que la practicamente despreciable cantidad de precipitado que se obtiene es muy coloidal y de color pardo como corresponde a la formación del hidróxido de hierro.

Trabajando a pH= 5,5 y T= 80° y 90°C así como a pH= 6 y T= 45°C no se obtienen rendimientos muy altos (no pasa en ninguno de los casos del 70%), si bien se observa que la precipitación se favorece con el aumento de temperatura, cuestión evidente porque al aumentar la temperatura se favorece la hidrólisis del cinc ya que la  $k_1$  del agua aumenta con la temperatura y con ella crece la constante de hidrólisis y la concentración de hidróxido de cinc:



$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Zn}(\text{OH})_2]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

De igual forma se pueden justificar los datos experimentales trabajando a pH=7. Como se acaba de indicar la temperatura más alta favorece la hidrólisis, con lo que se facilita la precipitación, llegando a una conversión del 96,5 % para T= 45°, 80°, y 90°C, lo que viene a decir que por encima de 45°C la temperatura de trabajo no afecta para nada a la conversión.

Para pH= 8 a 45° C y 80°C ya hay disolución del precipitado. Al principio el amoníaco que se añade a este pH de trabajo es suficiente para precipitar, prácticamente todo el cinc y, posteriormente, a medida que se añade amoníaco, se disuelve en parte para formar el complejo  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  que cada vez es más abundante quedando otro valor de la concentración de cinc en equilibrio; es decir, cambia la importancia de los fenómenos de precipitación y formación de complejo. Hasta ahora (trabajando a pH= 5,5-6-7- y 8 y 20°C) prevalecía la precipitación sobre la formación de complejo, de forma que el cinc precipitaba hasta dejar la concentración de equilibrio entre hidróxido y complejo; a partir de este ensayo y para condiciones de pH y temperaturas más altas, el exceso de amoníaco sobre el estequiométrico para precipitar el cinc se invierte en aportar amonio que disuelve el precipitado.



Evidentemente tiene que existir un punto en que cambia la tendencia a formar el precipitado de hidróxido por la formación de complejo que, como se ha visto, está influido por el pH y la temperatura. A 20°C el cambio se realiza para pH= 9; a 45°C para pH=8 y a 80°C también para pH= 8; esto significa que la temperatura influye decisivamente sobre la disolución del precipitado y la estabilización del complejo, es decir, se pueden obtener iguales condiciones de operación compensando los efectos del pH y la temperatura, de forma que el efecto de precipitación es prácticamente idéntico trabajando a pH= 8 y 20°C, que a pH= 7 y 45°-80° y 90°C, y que a pH= 6 y 80°-90°C.

Para poder comparar las conversiones de equilibrio con los diferentes pH y temperaturas se hacen los dos tipos de representaciones de las figuras 4 y 5. En las primeras se presentan las conversiones de equilibrio frente al pH; en las segundas se relaciona el mismo parámetro con la temperatura de cada uno de los ensayos. Al examinar la primera serie de estas figuras se observa que a 20°C aparece un máximo de conversión para pH= 7 y pH= 8 y que al ir aumentando la temperatura el máximo se desplaza hacia los pH= 6 y pH= 7. Evidentemente este desplazamiento es causado por la disolución del precipitado, pasando el ión  $Zn^{2+}$  al estado de complejo.

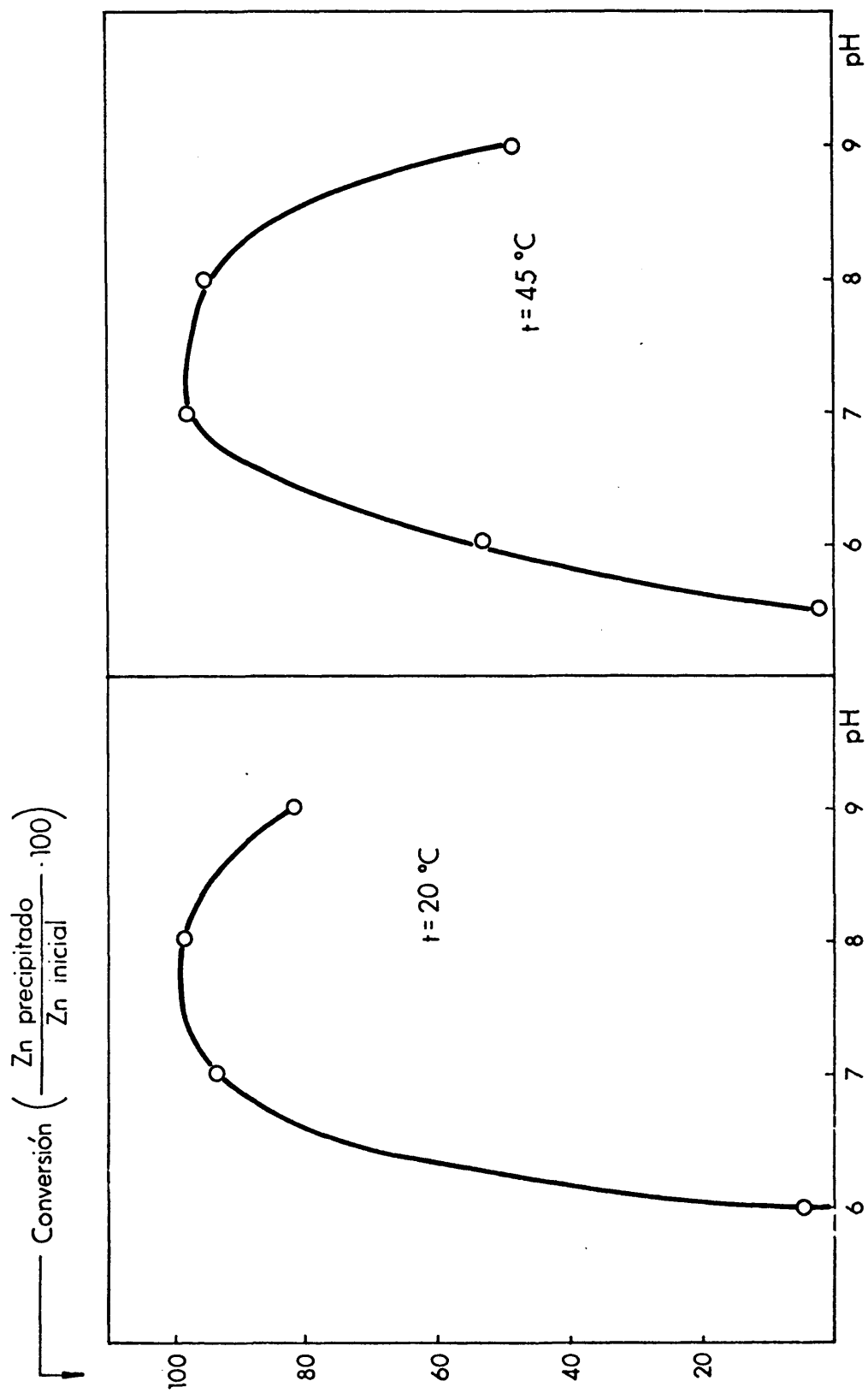


FIG. 4.- Conversión de equilibrio frente al pH.

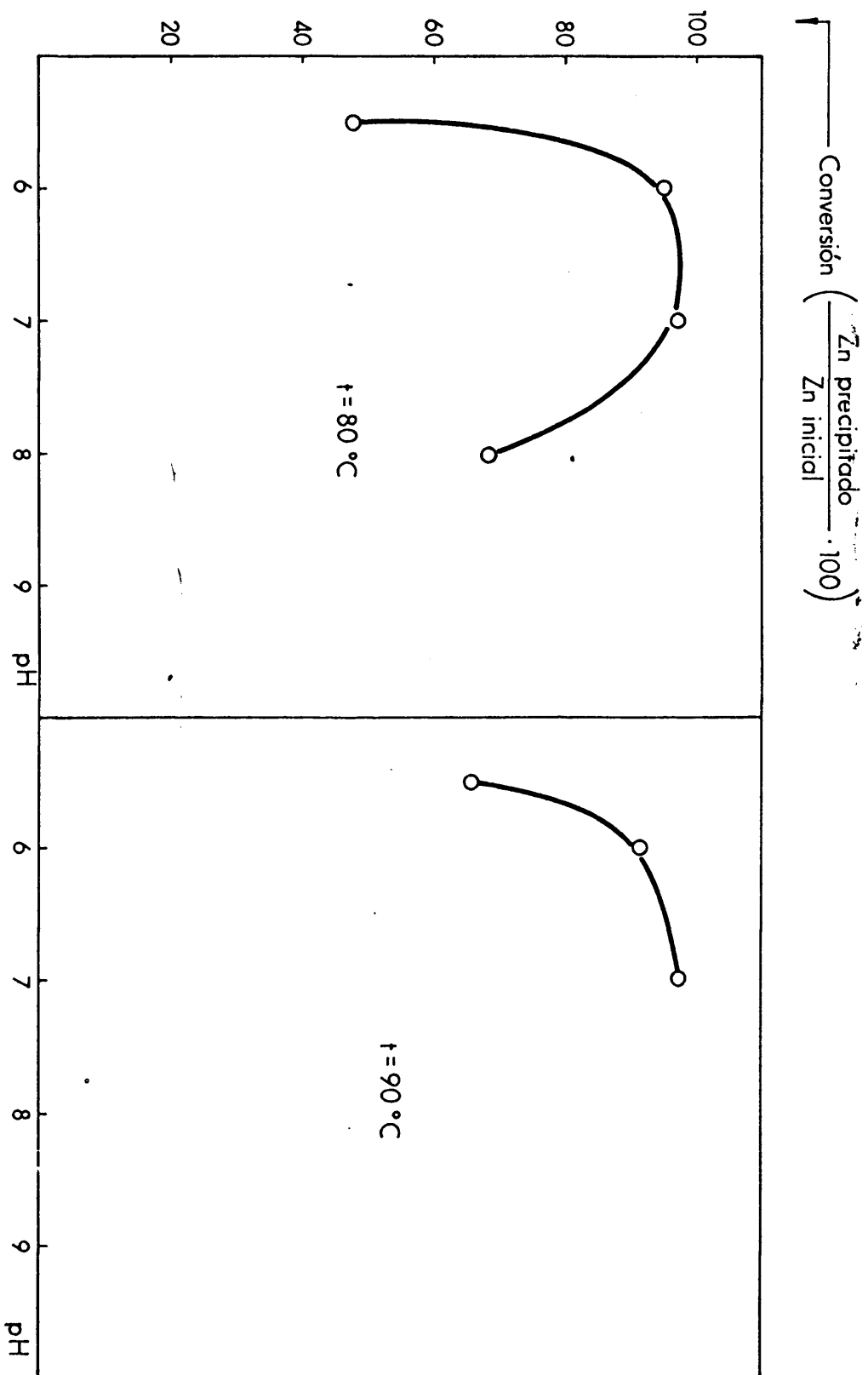


FIG. 4 (Cont.): - Conversión de equilibrio frente al pH.

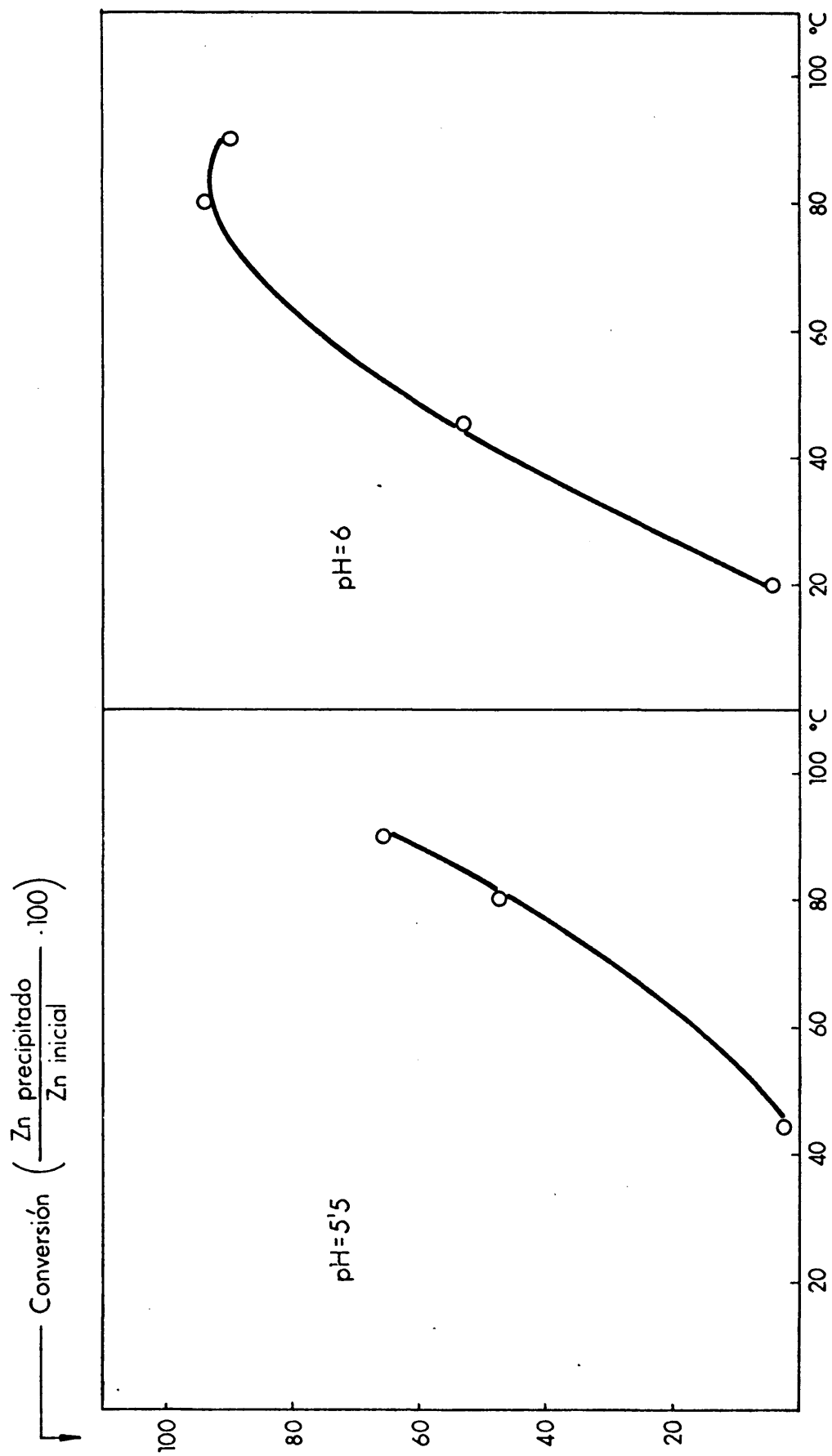


FIG. 5.- Conversión de equilibrio frente a la temperatura.

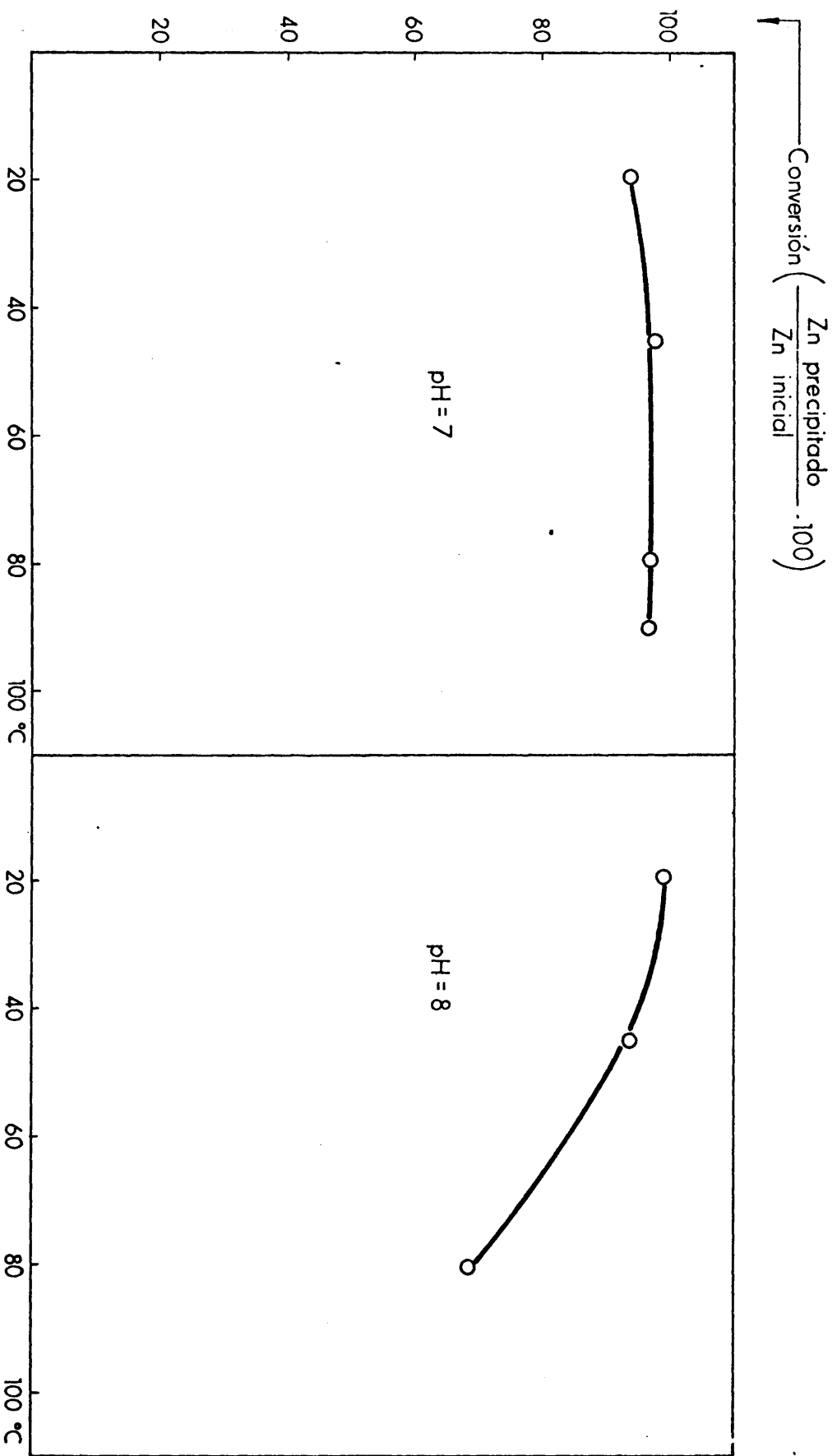


FIG. 5 (Cont.): - Conversión de equilibrio frente a la temperatura .

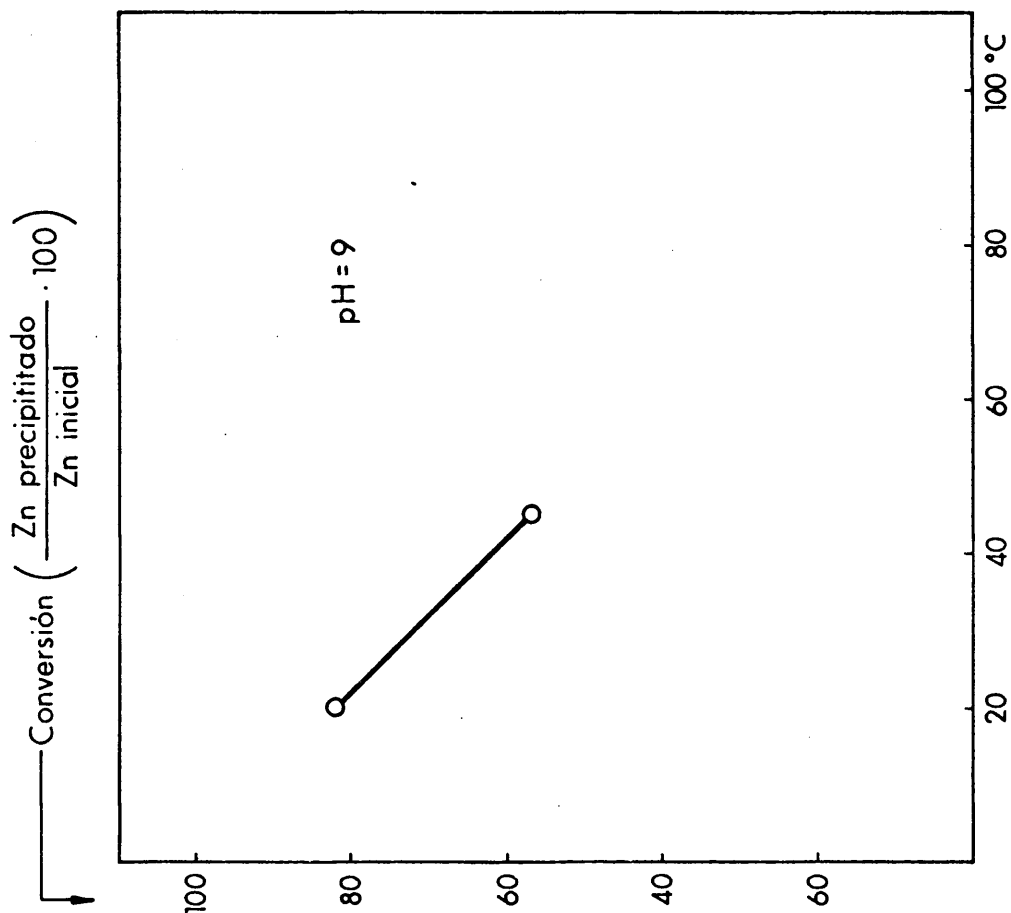


FIG. 5(Cont.).- Conversión de equilibrio frente a la temperatura.

Esto confirma lo que ya se apuntaba antes en relación con el cambio de producto final de la reacción por efecto de las condiciones de operación, particularmente con la temperatura.

Por otra parte, si se estudia la segunda serie de figuras se puede ver la influencia sobre la conversión de equilibrio de la temperatura para cada pH en particular. En ellas, se observa que para pH bajos el incremento de temperatura lleva parejo un incremento de la conversión de equilibrio excepto para pH= 7 en el que la temperatura tiene una influencia mínima; para pH= 8 y pH= 9 se ve claramente como el aumento de temperatura conduce a la disolución del precipitado.

### III.2. Determinación de las características de filtrabilidad.

#### III.2.1. Ensayos de filtrabilidad.

Las características de filtrabilidad se determinaron en muestras de  $100\text{ cm}^3$  de suspensión tomadas periódicamente del reactor con el fin de seguir el desarrollo del proceso. Para ello se ha trabajado con el aparato que representa la figura 6 y que con algunas modificaciones es análogo a los empleados por Hoffing y Grace (14,15).

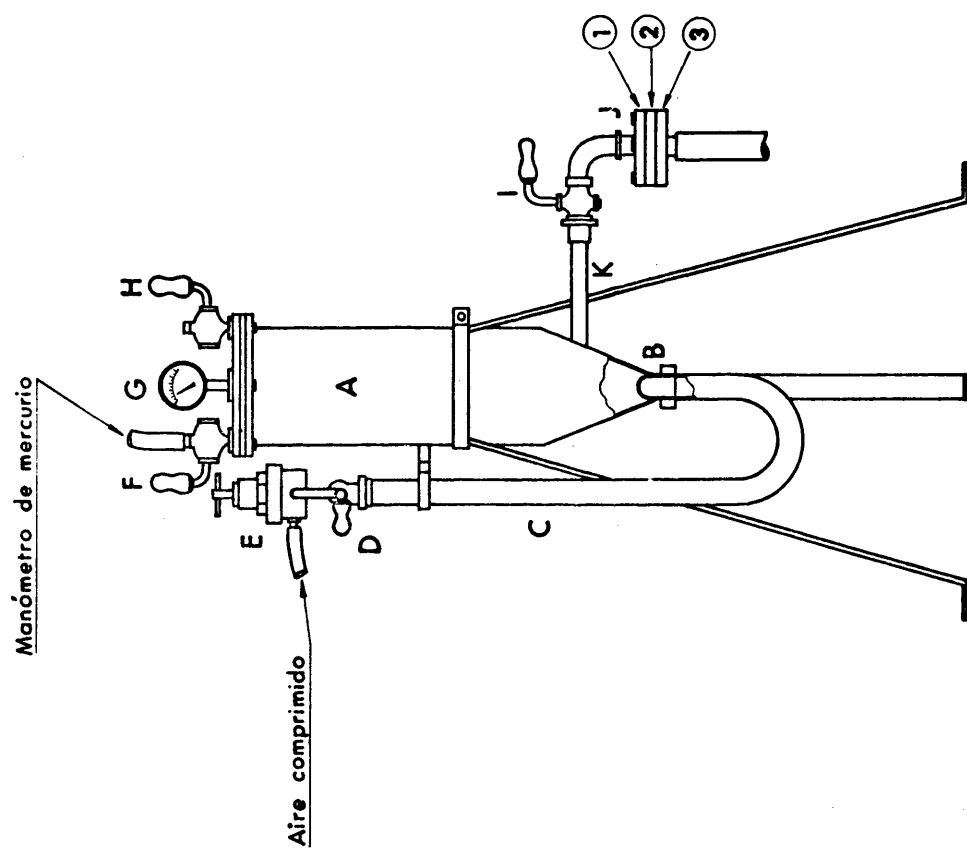


FIG. 6.- Aparato para la determinación de las características de filtrabilidad.



### III.2.2. Descripción del aparato.

El aparato consta de las siguientes partes:

- a).-Un depósito (A) formado por una zona cilíndrica de 34 cms. de altura y 10 cms. de diámetro interno, que en su base inferior es de forma cónica de 10 cms. de altura. La capacidad total del depósito es de unos 2.900 c.c. Se construyó de hierro y su superficie interior se recubrió de resina sintética Araldita. En la cubierta del depósito se ha instalado un manómetro (G) y dos llaves, la llave (F) conecta a un manómetro de mercurio, y la llave (H) regula la salida del aire que entra por la parte inferior del depósito (B).

El cierre hermético de la cubierta del depósito a este, se hace por medio de una junta de goma, y se fija con 10 tuercas de 9mm. de diámetro. La entrada del aire se distribuye uniformemente por cinco agujeros. La salida del depósito (K) está construida por una tubería de 1/4 pulgadas y lo pone en comunicación con la célula filtrante (J).

- b).-La célula filtrante (J) está construida por piezas de aluminio, y la fijación de unas con otras se efectúa por tornillos. El cie-

re hermético se consigue a través de una tela metálica que sirve de soporte al tejido filtrante. (Ver en detalle la figura 7). La superficie activa de filtración tiene un diámetro de 4,2 cms.

c).-La conexión al compresor se efectúa a través de la tubería de latón (C) de media pulgada; en ella están situadas la válvula reguladora de entrada de aire (E) y una llave de tres vías (D). La unión al fondo del depósito se realiza con un racor. La distribución uniforme del aire se hace por orificios uniformemente distribuidos (B). La medida exacta de la presión se hace con un manómetro de mercurio en forma de U, que permite medir con precisión hasta 2 atmósferas.

Las ventajas del aparato diseñado son:

- 1ª.-La superficie del filtro es pequeña, lo que permite la fácil medida del filtrado.
- 2ª.-La duración del ensayo es breve.
- 3ª.-La agitación con aire es suficientemente enérgica para mantener la suspensión homogénea y hacer reproducibles los experimentos.

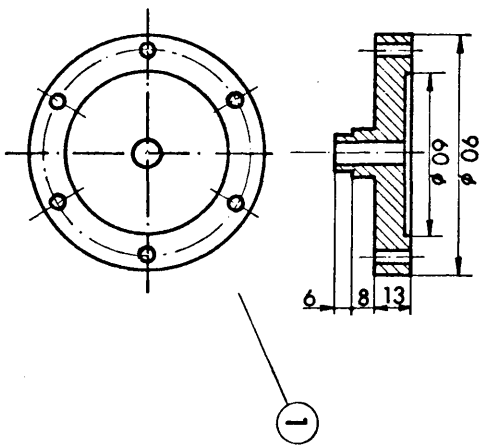
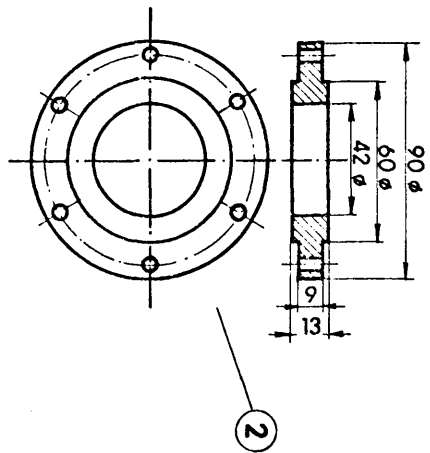
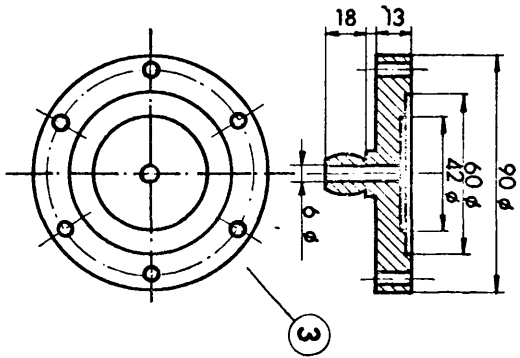
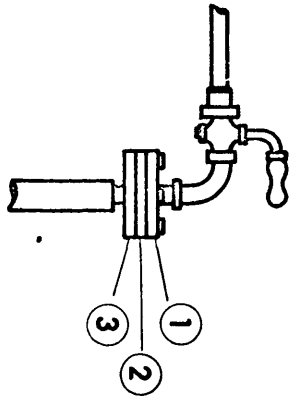


FIG. 7.- Detalle de la célula filtrante.

4.- La presión se mantiene constante y su medida se realiza con precisión.

Condiciones, todas ellas, que debe cumplir un ensayo de filtración para que sus resultados tengan un mínimo de garantía.

### III.2.3. Procedimiento operatorio.

Los 100 c.c. de la suspensión objeto de nuestro estudio, después de haber sido sometidos a agitación durante un cierto tiempo, se vierten en el depósito de filtro, fijando su cubierta. La suspensión en estudio se somete a una agitación violenta por aire comprimido cuya entrada es regulada por la válvula (E). Por medio de la llave (H) se regula la salida hasta que el manómetro (G) marque la presión de trabajo deseada; una vez alcanzada ésta, se ajusta el valor exacto por medio del manómetro de mercurio previamente conectado por la llave (F).

Una vez ajustada la presión, se pone en comunicación el depósito con la célula filtrante girando la llave (I) al tiempo que se pone en marcha un cronómetro, anotando durante la operación los volúmenes y los tiempos de filtración.

Terminado el ensayo, se cierra la llave (I) y se procede a desmontar la célula filtrante. Se desprende la torta formada pesándola antes y después de

desechada a 100-110°C en estufa, para determinar la relación de torta seca a torta húmeda, relacionada con la porosidad. La torta suele quedar con algo de líquido residual de la célula; este líquido se puede eliminar con papel de filtro que retiene el agua en exceso. Después de cada filtración se lava la tela suavemente, para desprender el residuo de precipitado adherido, con lo cual se altera lo menos posible su estructura.

Una vez realizado el ensayo se vuelve a colocar la célula filtrante y se deja en condiciones de realizar otro experimento con distinta suspensión pero a la misma presión.

#### III.2.4. Diseño de experimentos.

Con las variables recogidas para la programación de los experimentos sistemáticos de precipitación y con las que tenemos al normalizar la operación de toma de muestra de filtrado podemos presentar el siguiente resumen (Tabla 2) para el diseño factorial de los ensayos de filtrabilidad.

#### III.2.5. Datos experimentales.

De acuerdo con el modo de operar expuesto se obtuvieron los datos experimentales que se recogen en la tabla 3.

Tabla 2. Programación de la toma de muestras.

pH	Temperatura °C	Tiempo de toma de muestra (min)
5,5	45	5,10,20,30,50
	80	5,10,20,30,50
	90	5,10,20,30,50
6	20	5,10,20,30,50
	45	5,10,20,30,50
	80	5,10,20,30,50
	90	5,10,20,30,50
7	20	5,10,20,30,50
	45	5,10,20,30,50
	80	5,10,20,30,50
	90	5,10,20,30,50
8	20	5,10,20,30,50
	45	5,10,20,30,50
	80	5,10,20,30,50
9	20	5,10,20,30,50
	45	5,10,20,30,50

Tabla 3.- Datos experimentales de los ensayos de filtración.

pH= 5,5

T = 45±C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
Ø seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	Ø seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	Ø seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	20,0	0,750	15	21,0	0,714	15	22,0	0,681
30	36,0	0,833	30	41,0	0,731	30	42,0	0,714
45	48,0	0,937	45	59,0	0,762	45	59,0	0,762
60	59,0	1,016	60	76,0	0,789	60	76,0	0,789
75	69,0	1,086				75	89,0	0,842
90	78,0	1,153						
105	83,0	1,265						
120	86,0	1,395						

Tabla 3.- Continuación

pH = 5,5			T = 45°C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	25,0	0,600	15	39,0	0,384
30	45,0	0,666	30	60,0	0,500
45	61,0	0,737	45	74,0	0,608
60	74,0	0,810	60	87,0	0,689
75	84,0	0,892			



Tabla 3.- Continuación.

pH= 5,5

T= 80°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	17,0	0,882	15	16,0	0,937	30	25,0	1,200
30	27,0	1,111	30	27,0	1,111	45	34,0	1,323
45	35,0	1,285	45	35,5	1,267	60	40,0	1,500
60	41,0	1,463	60	42,0	1,428	75	46,0	1,630
75	46,0	1,630	75	48,0	1,562	90	51,5	1,747
90	50,0	1,800	90	52,0	1,730	105	56,0	1,875
105	54,5	1,926	105	56,0	1,875	120	60,0	2,000
120	59,0	2,033	120	61,5	1,951	135	64,0	2,109
135	63,0	2,142	135	66,5	2,030	150	68,0	2,205
150	66,0	2,272	150	73,0	2,054	165	72,0	2,291
165	69,5	2,374	180	81,0	2,222	180	75,5	2,384
180	73,0	2,465	210	84,5	2,485	195	79,5	2,452
195	76,0	2,565				210	82,0	2,560
210	79,0	2,658						
225	81,5	2,760						
255	86,0	2,965						

Tabla 3.- Continuación.

pH = 5,5    T = 80° C

Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
Ø seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	Ø seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
30	32,0	0,937	15	13,0	1,153
45	42,0	1,071	30	21,5	1,395
60	47,0	1,276	45	29,0	1,551
75	54,0	1,388	60	34,0	1,764
90	59,0	1,525	75	39,5	1,898
105	64,0	1,640	90	43,5	2,068
120	68,0	1,764	105	47,5	2,210
135	72,0	1,875	120	52,0	2,307
150	75,0	2,000	135	55,0	2,454
165	78,5	2,101	150	58,5	2,564
180	81,5	2,208	165	62,0	2,661
195	84,0	2,321	180	65,0	2,769
210	86,5	2,427	195	68,0	2,867
			210	71,0	2,957
			225	73,5	3,061
			240	76,5	3,137
			255	79,0	3,227
			285	84,0	3,392
			315	88,0	3,579

Tabla 3.- Continuación.

pH = 5,5      T = 90°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	22,0	0,681	30	31,0	0,967	15	27,0	0,555
30	36,0	0,833	45	42,0	1,071	30	41,0	0,731
45	47,0	0,957	60	51,0	1,176	45	51,0	0,882
60	54,5	1,100	75	59,0	1,271	60	60,0	1,000
75	62,0	1,209	90	66,0	1,363	75	67,0	1,119
90	69,0	1,304	105	72,0	1,458	90	72,5	1,241
105	74,0	1,418	120	78,0	1,538			

Tabla 3.- Continuación					
pH = 5,5			T = 90°C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	23,0	0,652	15	25,0	0,600
30	35,0	0,857	30	37,5	0,800
45	44,0	1,022	45	46,0	0,978
60	52,0	1,153	60	55,0	1,090
75	59,0	1,271	75	61,0	1,229
90	65,0	1,384	90	68,0	1,323
105	70,0	1,500	105	72,5	1,448
120	75,0	1,600			

Tabla 3.- Continuación.

pH = 6

T = 20° C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
30	37,0	0,810	30	41,0	0,731	15	29,0	0,517
45	55,0	0,818	45	57,0	0,789	30	54,0	0,555
60	68,0	0,882	60	71,0	0,845	45	79,0	0,569
75	78,0	0,961	75	82,0	0,914	60	92,0	0,652

Tabla 3.- Continuación

pH = 6			T = 20 °C
Tiempo = 30 minutos			
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	
15	35,0	0,428	
30	58,0	0,517	
45	80,0	0,562	
60	91,0	0,659	

Tabla 3.- Continuación

pH= 6

T= 45°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
30	22,0	1,363	30	21,0	1,428	15	11,0	1,363
45	31,0	1,451	45	27,0	1,666	30	20,0	1,500
60	39,0	1,538	60	32,0	1,875	45	26,0	1,730
75	47,0	1,595	75	37,0	2,027	60	31,0	1,935
90	54,0	1,666	90	41,0	2,195	75	35,0	2,142
105	61,0	1,721	105	45,0	2,333	90	38,5	2,337
120	67,0	1,791	120	48,0	2,500	105	42,0	2,500
135	74,0	1,824	135	52,0	2,596	120	45,0	2,666
150	80,0	1,875	150	55,0	2,727	135	48,0	2,812
165	84,0	1,964	165	58,0	2,844	150	51,0	2,941
180	88,5	2,033	180	61,0	2,950	210	60,0	3,500
			195	63,5	3,070	270	68,0	3,970
			210	66,0	3,181	330	75,5	4,370
						390	82,0	4,756
						450	87,0	5,172

Tabla 3.- Continuación					
pH= 6			T= 45°C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	12,0	1,250	15	12,0	1,250
30	20,0	1,500	30	19,0	1,578
45	26,0	1,730	45	26,0	1,730
60	31,0	1,935	60	30,5	1,967
75	35,0	2,142	75	34,5	2,173
90	39,0	2,307	90	38,0	2,368
105	43,0	2,441	105	41,5	2,530
120	46,5	2,580	120	44,0	2,727
135	49,5	2,727	135	47,0	2,872
150	52,0	2,884	150	49,5	3,030
165	55,0	3,000	180	53,5	3,364
180	57,5	3,130	210	57,5	3,652
210	63,0	3,333	240	62,0	3,870
240	66,5	3,609	270	65,0	4,153
270	70,5	3,829	300	69,0	4,347
300	76,0	3,947	360	76,0	4,736
			420	84,0	5,000
			480	92,0	5,217



Tabla 3.- Continuación

pH= 6			T= 80° C					
Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
540	26,6	20,300	60	7,6	7,894	60	10,8	5,555
600	28,8	20,833	120	13,8	8,695	120	18,0	6,666
900	40,2	22,388	180	19,6	9,183	180	24,8	7,258
1200	51,0	23,529	240	24,8	9,677	240	30,8	7,792
1500	61,6	24,350	300	29,8	10,067	300	36,6	8,196
1800	71,5	25,174	360	34,4	10,465	360	42,6	8,450
			420	39,0	10,769	420	47,8	8,786
			480	43,6	11,009	480	53,0	9,056
			540	47,8	11,297	540	57,6	9,375
			600	51,8	11,583	600	62,0	9,677
			720	59,4	12,121	720	70,0	10,285
			900	69,4	12,968			
			1080	77,8	13,881			

Tabla 3.- Continuación.

pH= 6			T= 80° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
120	9,0	13,333	120	10,8	11,111
180	13,0	13,846	180	15,4	11,688
240	16,8	14,285	240	19,8	12,121
300	20,6	14,563	300	23,8	12,605
360	24,0	15,000	360	27,8	12,949
420	27,4	15,107	420	31,6	13,291
480	30,8	15,584	480	35,2	13,636
540	34,2	15,789	540	38,6	13,989
600	37,6	15,957	600	42,0	14,285
720	44,0	16,363	720	48,8	14,754
900	53,0	16,981	900	58,0	15,517
1200	66,6	18,018	1200	71,4	16,806

Tabla 3,- Continuación.

pH= 6

T= 90° C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	27,0	0,555	15	30,0	0,500			
30	43,0	0,697	30	41,0	0,731			
45	55,0	0,818	45	49,0	0,918			
60	66,0	0,909	60	57,5	1,043			
75	74,0	1,013	75	65,0	1,153			
90	79,5	1,320	90	71,0	1,267			
			105	75,6	1,388			
			120	80,0	1,500			

Tabla 3.- Continuación.					
pH= 6			T= 90° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	18,0	0,833	15	20,0	0,750
30	32,0	0,937	30	31,0	0,967
45	39,0	1,153	45	40,5	1,111
60	47,0	1,276	60	48,0	1,250
75	53,0	1,415	75	54,0	1,388
90	59,5	1,512	90	60,0	1,500
105	65,0	1,615	105	64,5	1,627
120	70,0	1,714	120	68,5	1,751
135	74,0	1,824			
150	77,0	1,948			

Tabla 3.- Continuación.

pH= 7

T= 20° C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	21,0	2,857	60	20,4	2,941	60	20,2	2,970
120	33,8	3,550	120	32,0	3,750	120	32,2	3,726
180	41,0	4,390	180	41,6	4,326	180	40,0	4,500
240	46,8	5,128	240	50,0	4,800	240	45,0	5,333
300	51,8	5,791	300	56,2	5,338			
360	56,2	6,405	360	61,8	5,825			
420	60,8	6,907	420	67,2	6,250			
			480	71,2	6,741			

Tabla 3.- Continuación

pH= 7			T= 20° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	27,8	2,158	60	28,6	2,097
120	41,6	2,884	120	43,0	2,790
180	52,6	3,422	180	50,8	3,543
240	60,0	4,000	240	58,4	4,109
300	67,0	4,477	300	65,0	4,615
360	70,6	5,099	360	72,4	4,972

Tabla 3.- Continuación

pH= 7

T= 45° C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
Ø seg.	V c.c.	Ø V	Ø seg.	V c.c.	Ø V	Ø seg.	V c.c.	Ø V
60	19,0	3,157	60	24,0	2,500	60	21,6	2,777
120	28,8	4,166	120	34,8	3,448	120	34,0	3,529
180	36,4	4,945	180	42,6	4,225	180	43,0	4,186
240	42,6	5,633	240	49,0	4,897	240	52,0	4,615
300	48,6	6,172	300	55,0	5,454	300	56,6	5,300
360	53,8	6,691	360	62,2	5,787	360	63,6	5,660
420	59,2	7,094						
480	64,0	7,500						
540	68,0	7,941						
600	72,0	8,333						

Tabla 3.- Continuación.

pH= 7			T= 45° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	23,8	2,521	60	18,0	3,333
120	33,6	3,571	120	27,4	4,379
180	42,4	4,245	180	35,0	5,142
240	49,0	4,897	240	41,0	5,853
300	55,0	5,454	300	46,4	6,465
360	60,0	6,000	360	51,0	7,058
420	64,2	6,542	420	55,4	7,581
			480	59,2	8,108
			540	63,0	8,571
			600	66,2	9,063



Tabla 3.- Continuación.

pH= 7

T= 80°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	13,0	1,153	30	16,0	1,875	30	16,0	1,875
30	20,0	1,500	45	22,0	2,045	45	20,0	2,250
45	25,5	1,764	60	25,0	2,400	60	24,0	2,500
60	31,0	1,935	75	28,5	2,631	75	27,8	2,697
75	34,0	2,205	90	31,0	2,903	90	31,0	2,903
90	38,0	2,368	105	34,0	3,088	105	33,5	3,134
105	40,8	2,573	120	37,0	3,243	120	36,2	3,314
120	44,0	2,727	135	39,0	3,461	135	38,8	3,479
135	47,0	2,872	150	41,0	3,658	150	41,0	3,658
150	49,2	3,048	165	43,0	3,837	165	43,5	3,793
165	52,0	3,173	180	45,0	4,000	180	45,5	3,956
180	55,0	3,272	195	47,0	4,148	195	47,6	4,096
195	57,0	3,421	210	48,8	4,303	210	49,5	4,242
210	59,0	3,559	225	50,6	4,446	225	51,5	4,368
225	61,0	3,688	240	52,0	4,615	240	53,4	4,494
240	63,0	3,809	255	54,0	4,722	255	55,5	4,594
255	64,6	3,947	270	55,6	4,856	270	57,0	4,736
270	66,0	4,090	285	57,4	4,965	285	58,5	4,871
			300	58,6	5,119	300	60,0	5,000
			315	60,2	5,232	315	61,6	5,113
			330	61,8	5,339	330	63,0	5,238
			345	63,0	5,476	345	64,5	5,348
			360	64,6	5,572	360	66,0	5,454
			375	65,9	5,690			

Tabla 3.- Continuación.

pH= 7			T= 80°C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	10,0	1,500	30	22,0	1,363
30	15,8	1,898	45	25,0	1,800
45	20,0	2,250	60	29,0	2,068
60	23,5	2,553	75	32,0	2,343
75	26,6	2,819	90	34,5	2,608
90	30,0	3,000	105	37,0	2,837
105	32,6	3,220	120	40,0	3,000
120	35,0	3,428	135	42,0	3,214
135	37,5	3,600	150	44,0	3,409
150	39,6	3,787	165	46,0	3,586
165	40,5	4,074	180	49,0	3,673
180	43,6	4,128	195	50,6	3,853
195	45,8	4,257	210	52,6	3,992
210	47,5	4,421	225	54,5	4,128
225	49,5	4,545	240	56,0	4,285
240	51,0	4,705	255	58,0	4,396
255	52,5	4,857	270	59,8	4,515
270	54,0	5,000	285	61,4	4,641
285	55,7	5,116	300	63,0	4,761
300	57,5	5,217	315	64,5	4,883
315	58,8	5,357	330	66,0	5,000
330	60,0	5,500	345	67,5	5,111
345	61,6	5,600	360	68,8	5,232
360	63,0	5,714	375	70,0	5,357

Tabla 3.- Continuación.

pH= 7

T= 90°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	16,0	0,937	15	14,0	1,071	15	15,0	1,000
30	25,0	1,200	30	21,0	1,428	30	23,0	1,304
45	32,0	1,406	45	27,0	1,666	45	29,0	1,551
60	37,5	1,600	60	31,5	1,904	60	33,5	1,791
75	42,0	1,785	75	35,6	2,106	75	39,0	1,923
90	47,0	1,914	90	39,5	2,278	90	43,0	2,093
105	51,0	2,058	105	43,0	2,441	105	47,0	2,234
120	54,0	2,222	120	46,5	2,580	120	51,0	2,352
135	59,0	2,288	135	50,0	2,700	135	54,0	2,500
150	62,0	2,419	150	53,0	2,830	150	57,6	2,604
165	65,8	2,507	165	56,0	2,946	165	61,0	2,704
180	68,8	2,616	180	59,0	3,050	180	63,6	2,830
195	71,4	2,731	195	62,0	3,145	195	67,0	2,910
			210	64,0	3,281	210	70,5	2,978
			225	67,0	3,358	225	73,5	3,061
			240	69,0	3,478			

Tabla 3.- Continuación.					
pH= 7			T= 90º C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
15	14,0	1,071	15	15,0	1,000
30	22,0	1,363	30	24,0	1,250
45	29,0	1,551	45	30,0	1,500
60	34,5	1,739	60	35,0	1,714
75	39,0	1,923	75	40,0	1,875
90	43,5	2,068	90	44,0	2,045
105	47,5	2,210	105	48,5	2,164
120	51,0	2,352	120	52,0	2,307
135	55,0	2,454	135	55,0	2,454
150	58,0	2,586	150	59,0	2,542
165	61,5	2,682	165	62,0	2,661
180	64,5	2,790	180	64,0	2,812
195	67,5	2,888	195	67,0	2,910
210	70,0	3,000	210	69,5	3,021

Tabla 3.- Continuación.

pH= 8

T= 20°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	30,0	2,000	60	16,0	3,750	60	13,4	4,477
120	46,0	2,608	90	22,6	3,982	90	18,8	4,787
150	53,8	2,788	120	27,8	4,316	120	23,2	5,172
180	57,6	3,125	150	32,6	4,601	150	27,4	5,474
210	60,8	3,453	180	37,0	4,864	180	31,6	5,696
			210	41,2	5,097	210	34,0	6,176
			240	45,0	5,333	240	37,6	6,382
			270	48,7	5,544	270	40,6	6,650
			300	52,4	5,725	300	43,4	6,912
			330	55,6	5,935	330	46,0	7,173
			360	58,6	6,143	360	48,4	7,438
			390	61,0	6,393	390	50,7	7,692
						420	53,4	7,865
						450	55,7	8,078
						480	58,2	8,247
						510	60,6	8,415
						540	62,8	8,598
						570	64,8	8,796
						600	66,2	9,063

Tabla 3.- Continuación.

pH= 8			T= 20° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	10,0	6,000	60	24,4	2,459
90	13,8	6,521	90	28,4	3,169
120	17,2	6,976	120	31,6	3,797
150	20,6	7,281	150	34,4	4,360
180	23,8	7,563	180	36,8	4,891
210	26,8	7,835	210	39,8	5,276
240	28,8	8,333	240	41,0	5,853
300	35,8	8,379	270	43,2	6,250
330	38,0	8,648	300	45,2	6,637
360	40,6	8,866	330	47,2	6,991
390	43,4	8,986	360	49,2	7,317
420	45,6	9,210	390	50,8	7,677
450	47,9	9,394	420	52,8	7,954
480	50,0	9,600	450	54,6	8,241
510	52,3	9,751	480	56,0	8,571
540	54,4	9,926	510	58,0	8,793
			540	60,0	9,000
			570	61,6	9,253
			600	63,4	9,463
			630	65,0	9,692
			660	66,6	9,924

Tabla 3.- Continuación.

pH= 8

T= 45°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	25,0	2,400	60	21,8	2,752	60	20,0	3,000
120	35,8	3,351	120	32,0	3,750	120	30,0	4,000
180	44,0	4,090	180	39,8	4,522	180	37,4	4,812
240	47,0	5,106	240	46,0	5,217	240	43,6	5,504
300	54,0	5,555	300	51,8	5,791	300	49,0	6,122
			360	56,8	6,338	360	54,0	6,666
			420	61,2	6,862	420	58,8	7,142
			480	65,4	7,339	480	62,0	7,741
						540	66,0	8,181

Tabla 3.- Continuación.

pH= 8			T= 45°C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	16,0	3,750	60	15,4	3,896
120	24,2	4,958	120	23,0	5,217
180	30,4	5,921	180	28,0	6,428
240	35,8	6,703	240	32,2	7,453
300	40,8	7,352	300	37,0	8,108
360	44,2	8,144	360	41,2	8,737
420	48,0	8,750	420	44,8	9,375
480	51,4	9,338	480	48,0	10,000
540	54,6	9,890			



Tabla 3.- Continuación.

pH= 8

T= 80°C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	31,8	1,886	60	30,0	2,000	60	29,4	2,040
120	47,4	2,531	120	46,0	2,608	120	45,8	2,620
180	60,0	3,000	180	58,8	3,061	180	58,6	3,071
240	69,8	3,438	240	69,6	3,448	240	69,4	3,458
300	76,8	3,906	300	79,6	3,768	300	79,0	3,797
			360	88,4	4,072	360	87,6	4,109
			420	94,4	4,449	420	93,4	4,496

Tabla 3.- Continuación.					
pH= 8			T= 80° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	30,0	2,000	60	18,0	3,333
120	47,8	2,510	120	32,6	3,680
180	63,8	2,821	180	45,0	4,000
240	77,6	3,092	240	56,4	4,255
300	92,0	3,260	300	67,0	4,477
			360	77,0	4,675
			420	86,6	4,849
			480	95,8	5,010

Tabla 3.- Continuación.

pH= 9

T= 20° C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
Ø seg.	V c.c.	Ø V	Ø seg.	V c.c.	Ø V	Ø seg.	V c.c.	Ø V
60	20,8	2,884	60	17,6	3,409	60	10,4	5,769
120	30,2	3,973	120	25,2	4,761	120	17,6	6,818
180	37,4	4,812	180	31,0	5,806	180Z	23,6	7,627
240	43,2	5,555	240	36,2	6,629	240	27,4	8,759
300	48,4	6,198	300	40,8	7,352	300	32,4	9,259
360	53,0	6,792	360	44,8	8,035	360	36,0	10,000
420	57,4	7,317	420	48,6	8,641	420	39,6	10,606
480	61,2	7,843	480	52,2	9,195	480	42,8	11,214
540	65,0	8,307	540Z	55,4	9,747	540	46,0	11,739
600	68,2	8,797	600	58,4	10,273	600	49,0	12,244
			720	64,2	11,214	660	52,0	12,692
			900	72,4	12,430	720	55,0	13,090
						780	57,6	13,541
						840	60,0	14,000

Tabla 3.- Continuación.

pH= 9			T= 20° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	12,4	4,838	60	11,0	5,454
120	21,0	5,714	120	18,4	6,521
180	27,2	6,617	180	24,8	7,258
240	32,0	7,500	240	30,2	7,947
300	36,2	8,287	300	34,8	8,620
360	40,0	9,000	360	38,8	9,278
420	44,0	9,545	420	42,4	9,905
480	47,2	10,169	480	45,6	10,526
540	52,4	10,305	540	48,8	11,065
600	53,2	11,278	600	51,8	11,583
			720	57,4	12,543

Tabla 3.- Continuación.

pH= 9

T= 45° C

Tiempo = 5 minutos			Tiempo = 10 minutos			Tiempo = 20 minutos		
Ø seg.	V c.c.	Ø V	Ø seg.	V c.c.	Ø V	Ø seg.	V c.c.	Ø V
30	14,0	2,142	15	5,0	3,000	15	5,0	3,000
60	21,0	2,857	30	10,0	3,000	30	9,0	3,333
90	26,0	3,461	45	13,5	3,333	45	13,0	3,461
120	31,0	3,870	60	16,0	3,750	60	15,0	4,000
150	34,5	4,347	75	18,0	4,166	75	17,0	4,411
180	38,0	4,736	90	20,0	4,500	90	19,0	4,736
210	41,5	5,060	105	22,0	4,772	105	21,0	5,000
240	44,5	5,393	120	24,0	5,000	120	22,5	5,333
270	47,5	5,684	150	27,0	5,555	135	24,0	5,625
300	50,5	5,940	180	29,5	6,101	150	25,5	5,882
330	53,0	6,226	210	32,0	6,562	165	27,0	6,111
360	55,0	6,545	240	34,0	7,058	180	30,0	6,500
390	57,0	6,842	270	36,0	7,500	220	32,0	7,031
450	60,0	7,500	300	38,5	7,792	250	34,5	7,391
			360	42,0	8,571	280	36,5	7,808
			410	46,0	8,913	310	39,0	8,076
			470	48,5	9,690	340	40,5	8,518
			530	52,5	10,095	370	42,5	8,823
			590	56,0	10,535	400	44,2	9,162
			650	58,5	11,111	430	46,0	9,456
			710	61,0	11,639	490	49,0	10,102
			770	63,5	12,125	550	52,0	10,673
			830	66,0	12,575	610	54,5	11,284
			890	68,5	12,992	670	57,0	11,842

Tabla 3.- Continuación.

pH= 9			T= 45° C		
Tiempo = 30 minutos			Tiempo = 50 minutos		
$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$	$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
30	10,0	3,000	15	6,0	2,500
45	13,5	3,333	30	10,0	3,000
60	16,5	3,636	45	13,0	3,461
90	21,0	4,285	60	16,0	3,750
120	25,0	4,800	90	20,5	4,390
150	28,0	5,357	120	24,5	4,897
210	34,0	6,176	150	28,0	5,357
270	39,5	6,835	180	31,0	5,806
330	44,0	7,500	210	34,0	6,176
390	48,5	8,041	270	39,5	6,835
450	52,5	8,571	330	44,0	7,500
510	56,0	9,107	390	48,0	8,125
570	59,0	9,661	450	52,0	8,653
630	62,0	10,161	510	55,8	9,139
690	64,8	10,648	570	59,8	9,531
750	67,6	11,094	630	62,8	10,031
			690	65,6	10,518
			750	68,0	11,029
			810	70,0	11,571
			870	73,0	11,917

### III.2.6. Cálculo de las características de filtrabilidad de los precipitados.

A continuación se detallan los cálculos realizados para determinar las características de filtrabilidad de nuestros precipitados que son:

$\alpha$  = resistencia específica de la torta.

$\beta$  = resistencia específica del medio filtrante.

También se calcula la superficie de filtración necesaria para obtener una producción de sólido de 100 kg/hr.

Las condiciones de precipitación de la muestra del experimento que se toma como modelo son: pH = 7 y T = 20°C. La muestra corresponde a los 30 minutos después de iniciada la precipitación.

El diámetro de la superficie filtrante empleada en todos los experimentos es de 42 mm.

Al filtrar la suspensión en la instalación experimental se toman los volúmenes de filtrado V en función del tiempo  $\phi$  y se obtienen los resultados siguientes:

$\phi$ seg.	V c.c.	$\frac{\phi}{V}$
60	27,8	2,158
120	41,6	2,884
180	52,6	3,422
240	60,0	4,000
300	67,0	4,477
360	70,6	5,099

Representando gráficamente los valores de  $V$  en ordenadas y los de  $\phi$  en abscisas se obtiene el diagrama de la figura 8 en el que la curva es semejante a una rama de parábola. Para comprobar si realmente es así se representa la figura 9 en la que se llevan a ordenadas los valores de  $V^2$  y en abscisas los de  $\phi$ ; como se ve, no se obtiene una recta sino una curva en forma de S que solamente tiene rectilínea su parte central lo que viene a decir que la ecuación de la parábola no representa la operación de filtración. Para buscar la ecuación correspondiente se han desarrollado las teorías de Ruth (9) y de Carman (12); sobre la aplicación de esta última están basados nuestros cálculos.

Para obtener los valores de los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  se representa el diagrama de la figura 10 en el que se llevan a ordenadas los valores de  $\phi/V$  y en abscisas los de  $V$ . Los puntos obtenidos corresponden prácticamente a una recta en la que se puede leer su pendiente,  $\text{tg } \gamma$ , y la ordenada en el origen,  $b$ .

Como

$$\alpha = 2 \text{tg } \gamma \text{ PA}^2 / w \mu$$

$$\beta = b \text{PA} / \mu$$

ya es posible calcular sus valores, puesto que

$$\text{tg } \gamma = \frac{\phi/V}{V} = 0,0651 \text{ seg/cm}^6 = 29,624 \cdot 10^6 \text{ hr/m}^6$$

$$P = 2 \text{ kg/cm}^2 = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^2$$

$$A = \pi D^2 / 4 = 3,14(4,2)^2 / 4 = 13,9 \text{ cm}^2 = 13,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$



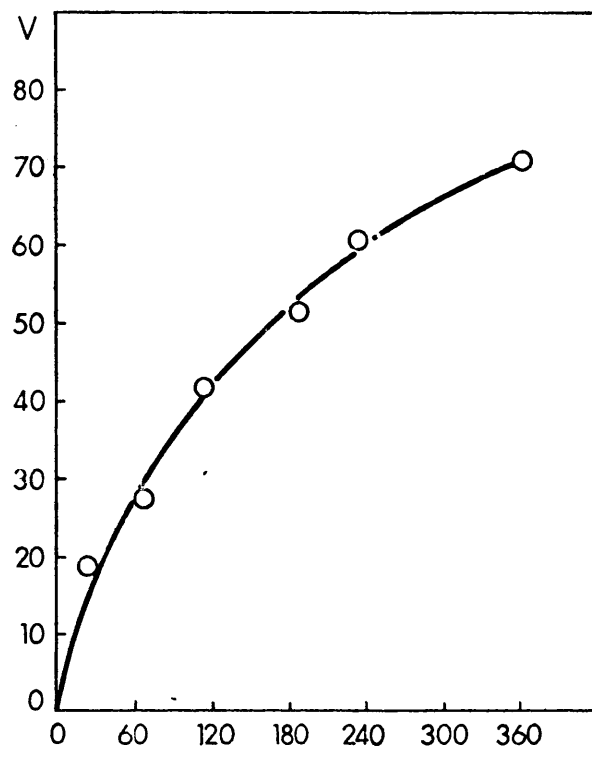


FIG. 8.- Variación de los volúmenes filtrados frente al tiempo.

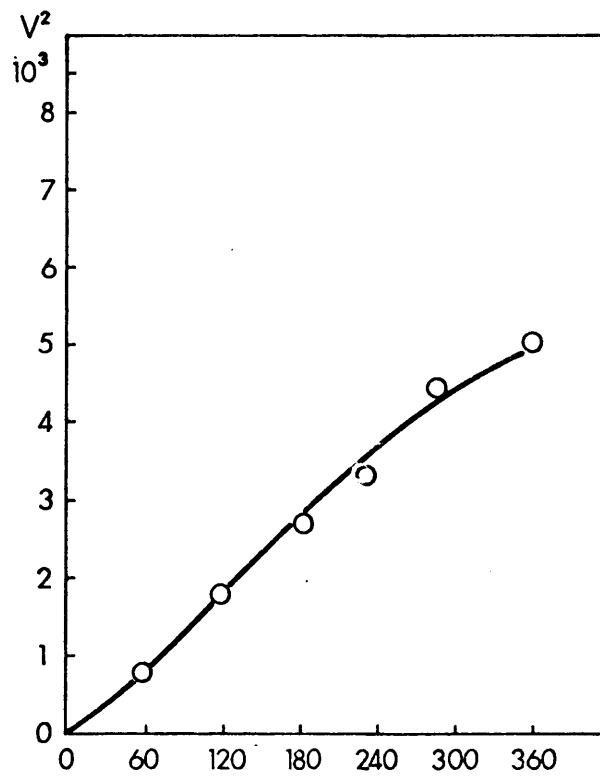


FIG. 9.- Representación de  $V^2$  frente a  $\theta$

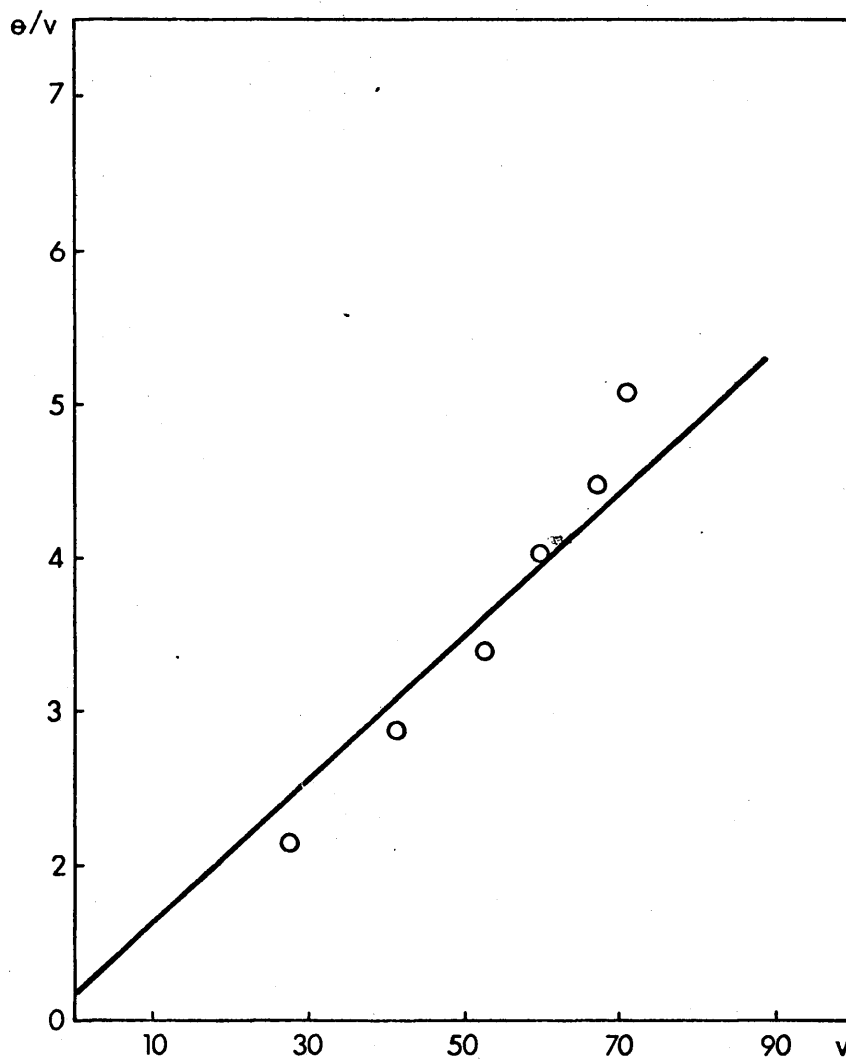


FIG. 10.- Relación  $e/v$  frente a  $v$ .

w es el peso de la torta filtrada y seca a 110°C y como corresponde a una muestra de 100 c.c. su peso dará la concentración de sólido en la suspensión en gr/cm<sup>3</sup>. En nuestro caso es de 1,2863 gr/100 cm<sup>3</sup> = 12,863 kg/m<sup>3</sup>.  $\mu$  es la viscosidad, que se determinó experimentalmente con un viscosímetro Cannon-Freuske serie 50, siguiendo el procedimiento especificado en la norma ASTM D445-53T. La viscosidad absoluta se calcula con la expresión:

$$\mu = K \cdot t \cdot d$$

en la que :

K es la constante del viscosímetro a 20°C y vale 0,0024832.

t es el tiempo determinado experimentalmente expresado en segundos.

d es la densidad de la lejía a 20°C.

por tanto:

$$\mu = 0,0024832 \cdot 411 \cdot 1,0042 = 1,0247 \text{ c.p.} = 3,6889 \text{ Kg/m.hr.}$$

b, como hemos visto, es la ordenada en el origen y en este caso es:

$$b = \phi/V = 0,2050 \text{ seg/cm}^3 = 56,944 \text{ hr/m}^3$$

Con estos datos ya se pueden calcular los valores de las resistencias específicas  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$\alpha = \frac{2 \cdot 29,624 \cdot 10^6 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot (13,9 \cdot 10^{-4})^2}{3,6889 \cdot 12,863} = 4,8249 \cdot 10^4 \text{ hr}^2/\text{kg.}$$

$$\beta = \frac{56,944 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 13,9 \cdot 10^{-4}}{3,6889} = 429,1369 \text{ hr}^2/\text{m}^2$$

Para calcular la superficie de filtración que debería tener un filtro industrial con el que se pretendiese obtener una producción de 100 kg/hr de precipitado seco trabajando en las condiciones apuntadas y estando el filtrado a 20°C se aplica la ecuación:

$$\phi = \alpha \mu_w V^2 / 2PA^2 + \beta \mu V/PA$$

en la que  $\phi$  = 1 hora y el volumen V es:

$$V = \frac{100(\text{kg/hr})}{w (\text{kg/m}^3)} = \frac{100}{12,863} = 7,774 \text{ m}^3$$

sustituyendo en la ecuación anterior:

$$1 = \frac{4,8249 \cdot 10^4 \cdot 3,6889 \cdot 12,863 \cdot (7,774)^2}{2 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot A^2} + \frac{429,1369 \cdot 3,6889 \cdot 7,774}{2 \cdot 10^4 \cdot A}$$

$$A = 46,26 \text{ m}^2$$

Como queda indicado en el ejemplo de cálculo, el único diagrama de interés para el cálculo de las características de filtrabilidad es el que representa  $\phi/V$  frente a V. Por eso en las figuras 11 a 15 se representan de esta forma todos los datos de nuestros experimentos. Cada figura corresponde a los ensayos de filtrabilidad realizados con los productos obtenidos a un mismo pH de precipitación; en cada diagrama se representan los datos correspondientes a los precipitados obtenidos al mismo pH y temperatura y cada recta corresponde a una muestra diferente según el tiempo a que se tomó.

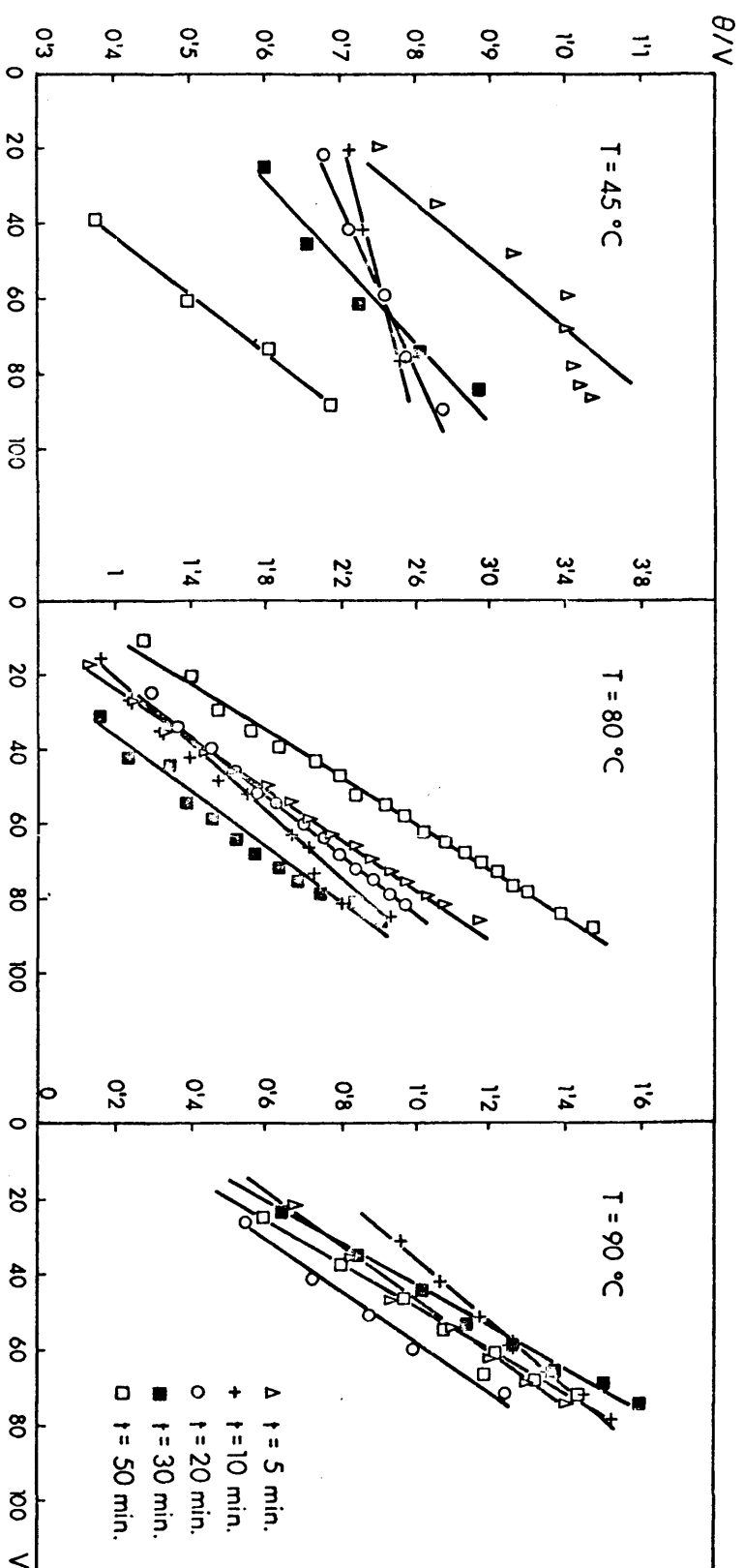


FIG. 11.- Relación  $\theta/V$  frente a  $V$  en la filtración de los productos de precipitación a  $\text{pH} = 5.5$ .

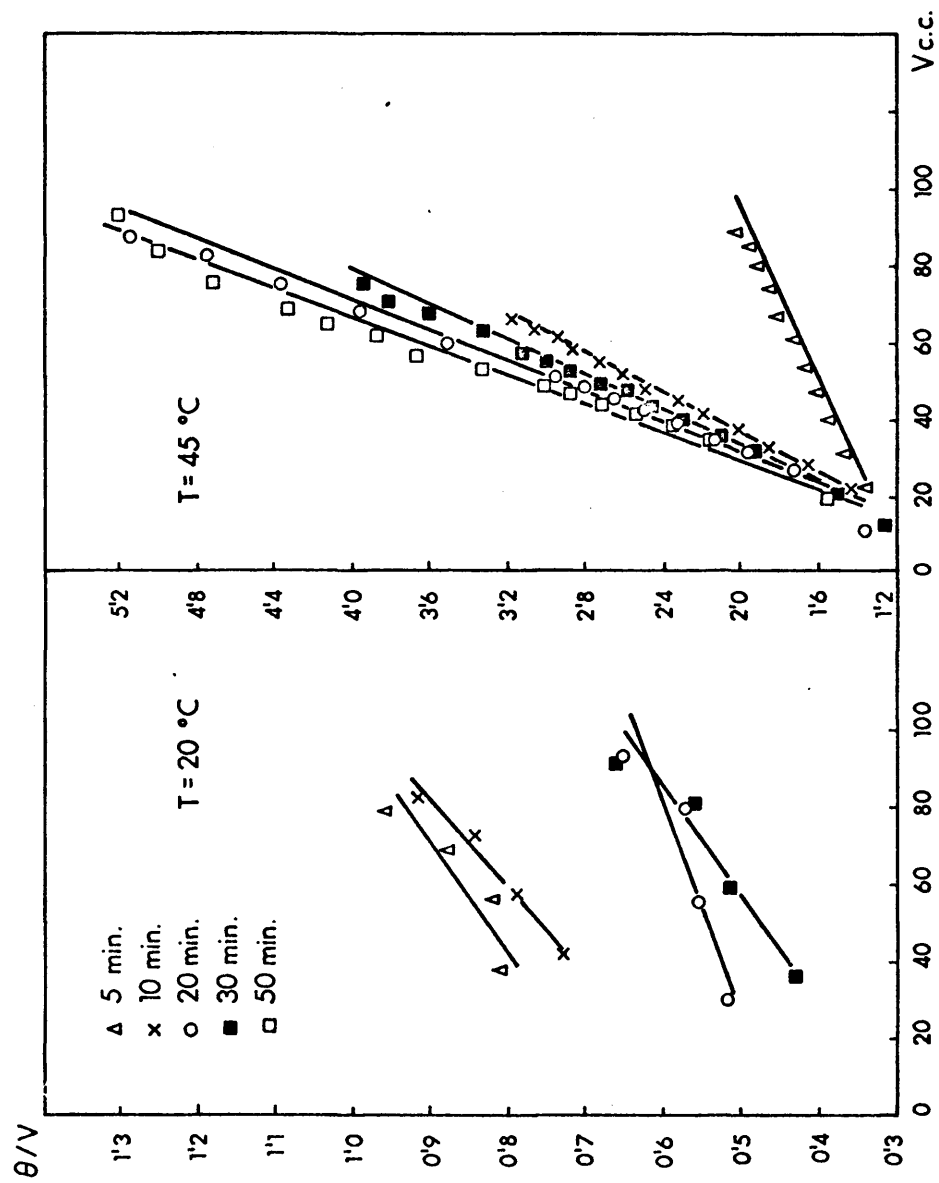


FIG. 12.- Relación  $\theta/V$  frente a  $V$  en la filtración de los productos de precipitación a  $\text{pH}=6$ .

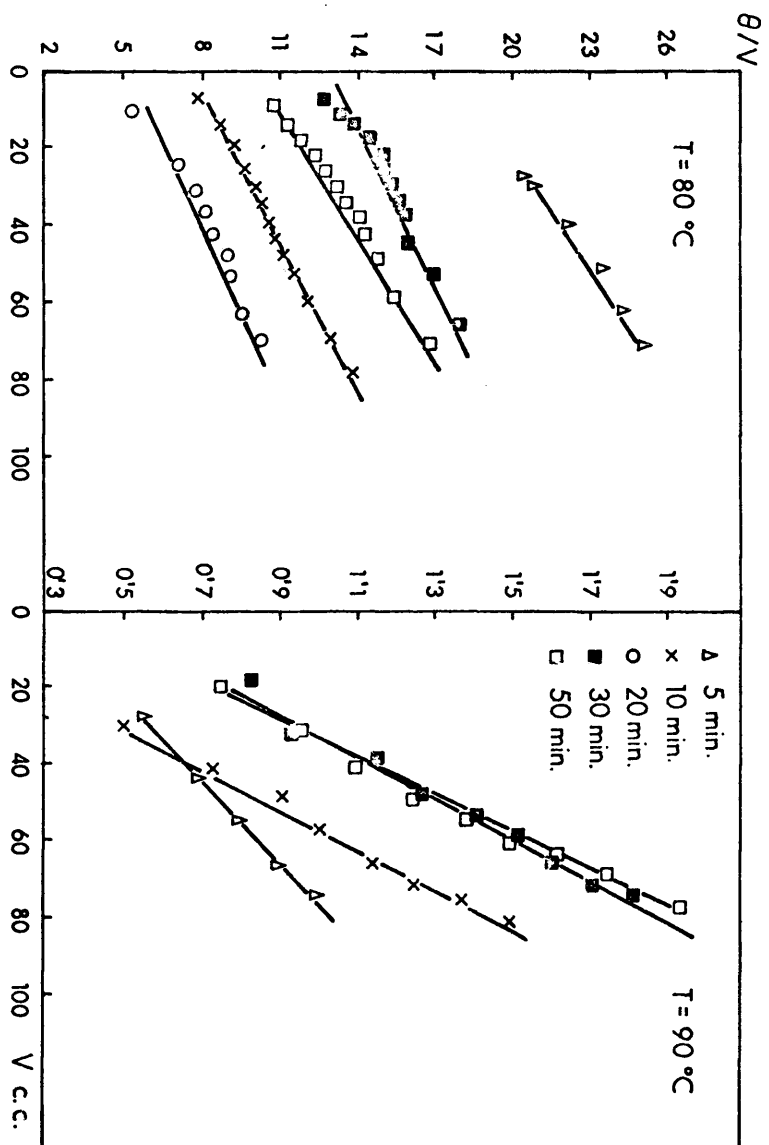


FIG. 12(Cont.):- Relación  $\theta/V$  frente a  $V$  en la filtración de precipitación a  $\text{pH} = 6$ .

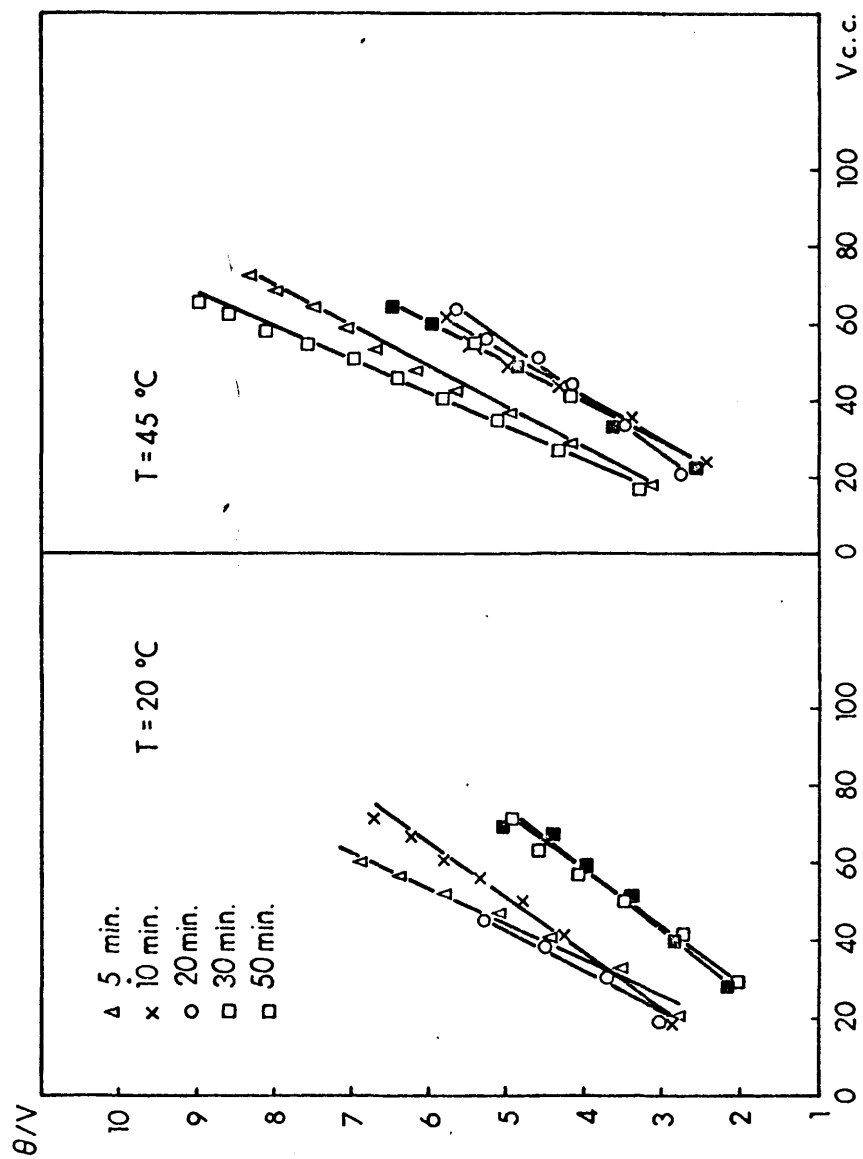


FIG. 13.- Relación  $\theta/V$  frente a  $V$  en la filtración de los productos de precipitación a  $\text{pH} = 7$ .



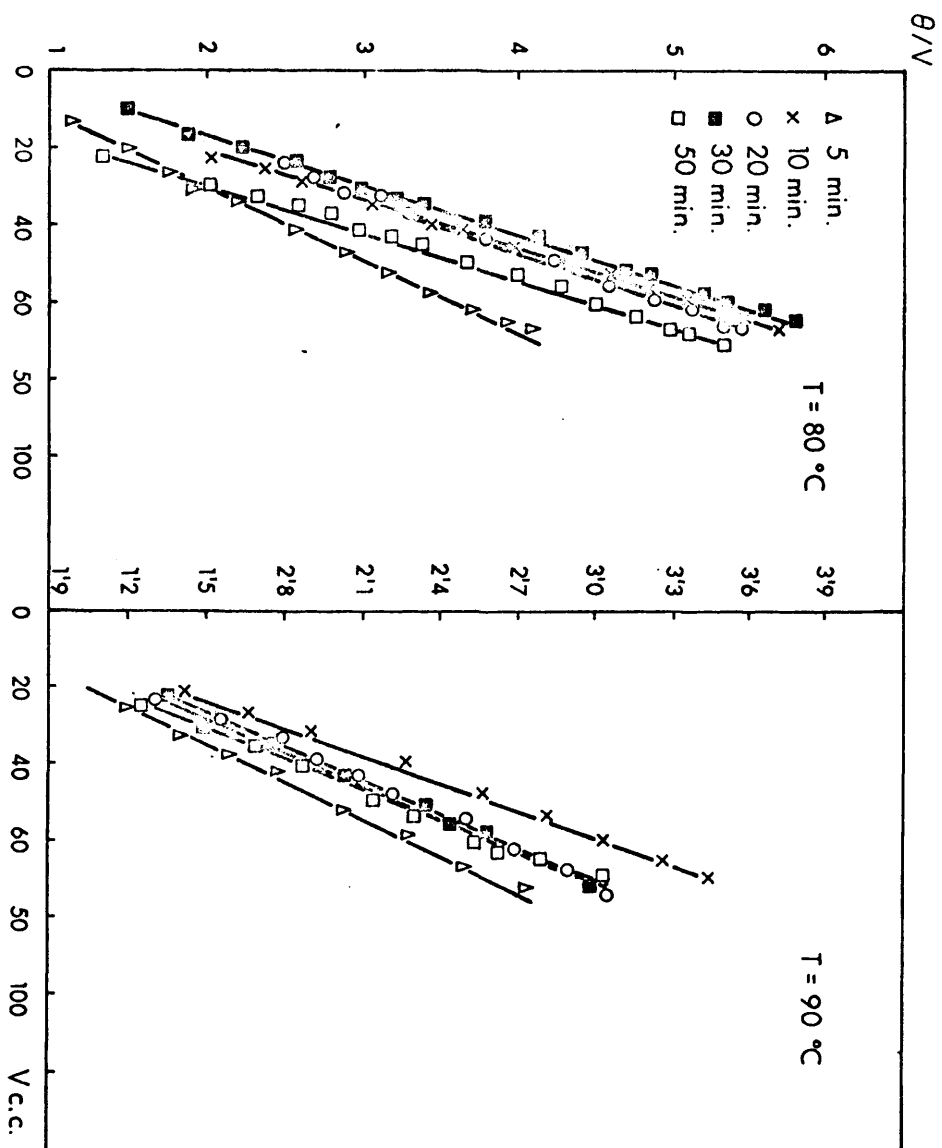


FIG. 13(Cont.)- Relación  $\theta/V$  frente a  $V$  en la filtración de los productos de precipitación a  $\text{pH}=7$ .

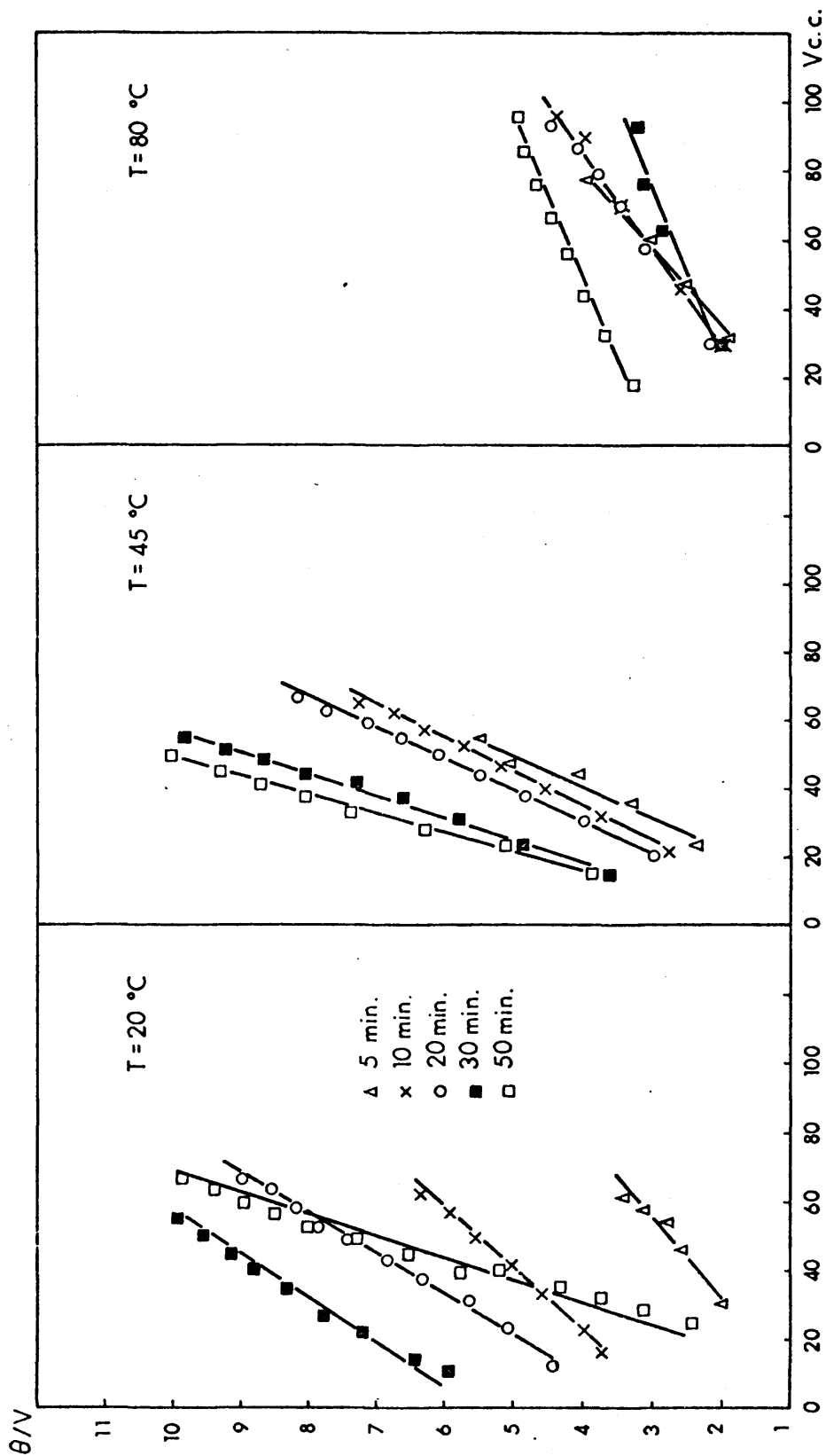


FIG. 14.- Relación  $\theta/V$  frente a  $V$  en la filtración de los productos de precipitación a  $\text{pH} = 8$ .

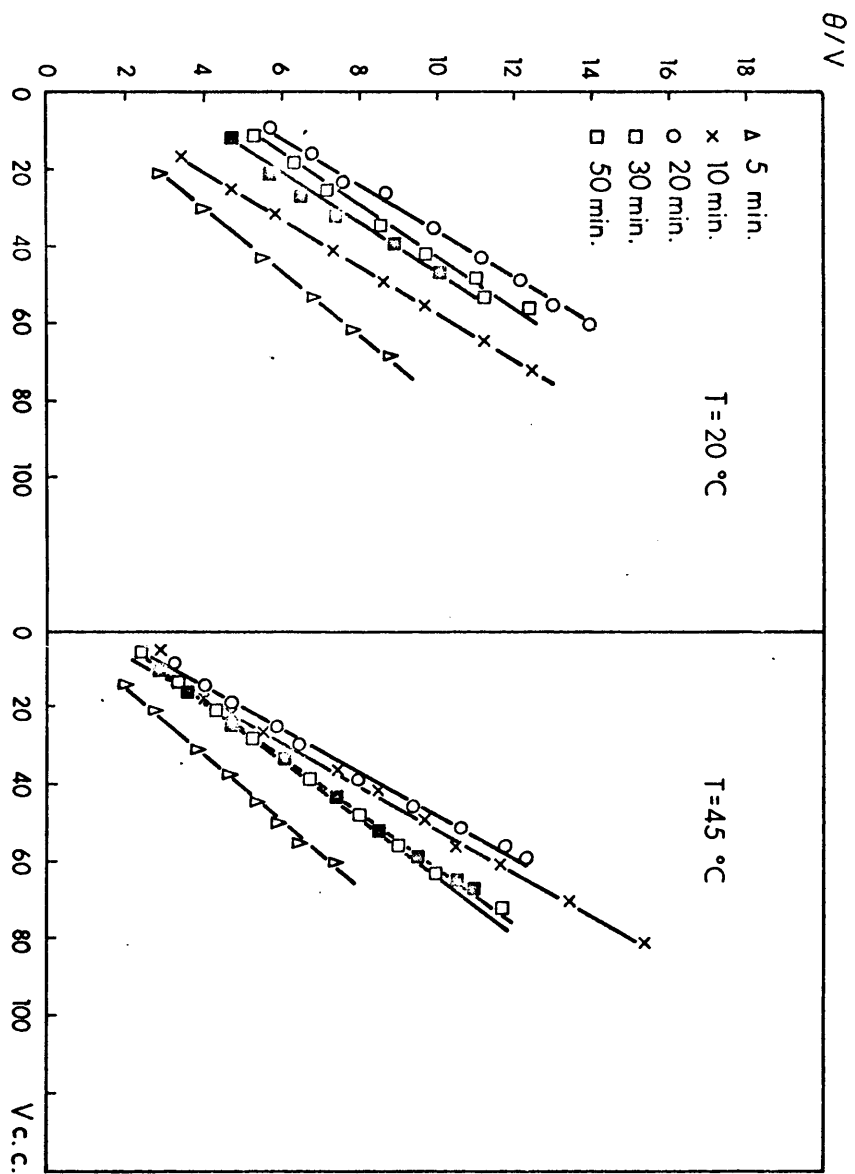


FIG. 15.- Relación  $\theta/V$  frente a V en la filtración de los productos de precipitación a  $\text{pH}=9$ .

Con estos diagramas se pueden determinar gráficamente la pendiente y ordenada en el origen de cada recta. De todas maneras, aprovechando la existencia en el Departamento de Química Técnica de esta Facultad de una calculadora electrónica de mesa Hispano Olivetti 101; se han calculado los datos indicados, ajustando los valores experimentales por el método de los mínimos cuadrados.

Los valores experimentales obtenidos se recogen en la tabla 4 en la que, además, se indican las condiciones de obtención de la muestra tomada, peso de la torta seca a 100-110° C y viscosidades del filtrado.

En la tabla 5 se recogen los valores de los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  y de la superficie de filtración necesaria para obtener 100 kg/hr de precipitado, calculados de acuerdo con el ejemplo expuesto.

### III.2.7. Discusión de resultados.

En este apartado se van a estudiar los datos que resultan de los ensayos de filtración. Para relacionarlos con las condiciones de obtención de los precipitados se han hecho las representaciones que se analizan a continuación.

Para estudiar la variación de la resistencia específica de la torta en función de las condiciones en que se tomó la muestra se hace la representación

Tabla 4.- Datos experimentales de los ensayos de filtración.

Condiciones de obtención del precipitado.			$\text{tg } \varphi \cdot 10^6$	b	$\mu$	w
pH	T(°C)	$\phi$ (min)	hr/m <sup>6</sup>	hr/m <sup>3</sup>	Kg/m·hr	kg/m <sup>3</sup>
5,5	45	5	2,449	146,05	3,1172	0,410
		10	0,386	189,00	3,1172	0,709
		20	0,649	172,97	3,1172	0,702
		30	1,344	128,08	3,1172	0,572
		50	1,786	35,27	3,1172	0,232
5,5	80	5	8,402	76,16	2,2766	3,231
		10	6,088	151,75	2,1798	7,676
		20	6,808	145,41	2,1808	8,547
		30	7,661	-15,69	2,1798	8,925
		50	9,016	183,94	2,1780	9,884
5,5	90	5	3,924	98,75	2,1553	9,342
		10	3,408	156,63	2,1553	10,347
		20	4,108	37,77	2,1553	10,925
		30	5,013	62,58	2,1574	12,012
		50	4,855	43,08	2,1571	11,445
6,0	20	5	0,994	181,86	3,7803	1,482
		10	1,213	151,50	3,7803	0,785
		20	0,508	126,77	3,7803	0,571
		30	1,041	81,50	3,7803	0,500
		50				
6,0	45	5	2,627	320,52	3,1600	1,486
		10	10,591	175,88	3,1579	5,931
		20	14,524	111,88	3,1324	8,382
		30	12,222	167,86	3,1320	8,000
		50	15,244	109,75	3,1536	8,368

Tabla 4.- Continuación.

Condiciones de obtención del precipitado.			$\text{tg } \varphi \cdot 10^6$	b	$\mu$	w
pH	T(°C)	$\phi$ (min)	hr/m <sup>6</sup>	hr/m <sup>3</sup>	kg/m·hr	Kg/m <sup>3</sup>
6,0	80	5	27,761	5054,27	2,1956	9,418
		10	22,024	2104,08	2,1272	13,262
		20	20,191	1466,94	2,1402	13,341
		30	21,786	3593,88	2,1402	14,240
		50	25,438	2870,22	2,1402	13,967
6,0	90	5	2,663	80,61	2,4148	10,223
		10	5,308	-16,19	2,1740	13,478
		20				
		30	5,274	113,11	2,1740	13,041
		50	5,561	90,44	2,1740	12,734
7,0	20	5	29,624	72,05	3,7242	12,519
		10	20,177	377,97	3,7242	12,711
		20	25,527	270,88	3,6436	12,673
		30	18,086	56,94	3,6889	12,863
		50	19,208	5,55	3,6799	13,402
7,0	45	5	26,774	393,52	2,9865	13,138
		10	24,949	105,30	2,9876	14,188
		20	19,274	336,77	2,9876	13,812
		30	26,830	61,44	2,9876	14,267
		50	32,849	301,13	2,9876	13,918
7,0	80	5	15,174	97,30	2,1380	10,843
		10	22,283	107,63	2,1369	15,980
		20	19,524	212,97	2,1380	16,005
		30	22,211	181,27	2,1380	16,968
		50	21,902	-46,55	2,1380	16,074

Tabla 4.- Continuación

Condiciones de obtención del precipitado			$\text{tg } \varphi \cdot 10^6$	b	$\mu$	w
pH	T(°C)	$\phi$ (min)	hr/m <sup>6</sup>	hr/m <sup>3</sup>	kg/m·hr	kg/m <sup>3</sup>
7,0	90	5	9,011	111,05	2,1240	10,489
		10	11,877	151,13	2,1240	13,410
		20	9,869	147,77	2,1240	12,047
		30	9,522	161,80	2,1240	11,142
		50	10,344	109,00	2,1240	12,209
8,0	20	5	12,061	177,58	3,7143	11,729
		10	16,249	752,75	3,7126	11,715
		20	24,444	869,11	3,7117	12,280
		30	22,802	1531,19	3,7084	12,087
		50	50,105	-485,30	3,7076	12,256
8,0	45	5	31,311	-149,83	3,0423	13,258
		10	29,224	108,88	3,0524	12,741
		20	31,269	178,91	3,0585	13,663
		30	44,191	304,16	3,0585	13,986
		50	51,955	305,02	3,0585	11,648
8,0	80	5	12,072	129,86	2,0552	12,165
		10	10,163	250,86	2,1279	9,623
		20	10,302	254,30	2,1380	8,082
		30	5,641	408,91	2,1380	6,481
		50	6,008	830,94	2,1387	7,463
9,0	20	5	34,594	58,25	3,5445	14,016
		10	45,677	175,36	3,6097	14,374
		20	46,702	1090,97	3,6543	11,204
		30	43,319	728,80	3,7047	10,472
		50	42,474	982,91	3,6576	9,930

Tabla 4.- Continuación.

Condiciones de obtención del precipitado.			$\text{tg} \varphi \cdot 10^6$	b	$\mu$	w
pH	T(°C)	$\phi$ (min)	hr/m <sup>6</sup>	hr/m <sup>3</sup>	kg/m·hr	kg/m <sup>3</sup>
9,0	45	5	30,636	142,80	3,0362	11,192
		10	49,686	243,16	3,0373	10,046
		20	50,222	353,83	3,0373	7,869
		30	39,049	381,30	3,0358	6,846
		50	38,347	427,36	3,0366	7,927



Tabla 5.- Características de filtrabilidad.

Tabla 5.- Características de filtrabilidad.						
Condiciones de obtención del precipitado			Resistencia específica de la torta.	Resistencia del medio filtrante	Superficie de filtración para una producción de 120 kg/hr.	
pH	T(°C)	Ø (min)	(hr <sup>2</sup> /kg) · 10 <sup>4</sup>	(hr <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> )	
5,5	45	5	14,7001	1302,556	553,34	
		10	1,3501	1685,551	140,34	
		20	2,2953	1542,609	176,74	
		30	5,8272	1142,277	297,71	
		50	19,0896	314,609	811,32	
5,5	80	5	0,2459	930,077	22,45	
		10	2,8134	1935,338	46,05	
		20	2,8229	1853,707	43,61	
		30	3,0445	-55,052	43,06	
		50	3,2370	2347,861	43,51	
5,5	90	5	1,5065	1273,720	30,21	
		10	1,1813	2020,385	25,84	
		20	1,3484	487,264	26,02	
		30	1,4952	806,437	26,27	
		50	1,5199	555,239	27,02	
6,0	20	5	1,3713	1337,390	102,05	
		10	3,1595	1114,117	208,44	
		20	1,8200	932,307	189,07	
		30	4,2594	599,343	295,29	
		50	-----	-----	-----	
6,0	45	5	4,3249	2819,826	166,61	
		10	4,3704	1548,398	78,33	
		20	4,2754	993,004	64,12	
		30	3,7689	1489,953	62,19	
		50	4,4645	967,481	65,76	

Tabla 5.- Continuación.				
Condiciones de obtención del precipitado.		Resistencia específica de la torta.	Resistencia del medio filtrante	Superficie de filtración para una producción de 100 kg/hr.
pH	T(°C) $\phi$ (min)	(hr <sup>2</sup> /kg) · 10 <sup>4</sup>	(hr <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> )
6,0	80			
	5	5,6975	63995,673	94,91
	10	6,0337	27497,888	60,21
	20	5,4653	19054,781	54,42
	30	5,5246	46682,593	59,77
6,0	90			
	5	6,5770	37282,577	64,47
	10	0,8336	928,021	22,74
	20	1,4001	-207,080	23,84
	30	-----	-----	-----
7,0	20			
	5	1,4379	1446,405	25,05
	10	1,5524	1156,551	26,22
	20	4,9107	537,830	60,83
	30	3,2851	2813,737	51,11
7,0	45			
	5	4,2725	2066,825	56,91
	10	2,9457	429,136	46,26
	20	3,0100	41,965	45,47
	30	5,2738	3663,167	56,81
7,0	80			
	5	4,5489	979,876	49,39
	10	3,6099	3133,753	45,87
	20	4,8647	571,744	50,69
	30	6,1055	2802,127	58,73
7,0	80			
	5	5,0589	1265,238	50,56
	10	5,0432	1400,316	41,52
	20	4,4098	2769,233	39,29
	30	4,7317	2357,109	39,34
7,0	80			
	5	4,9255	-605,345	40,26

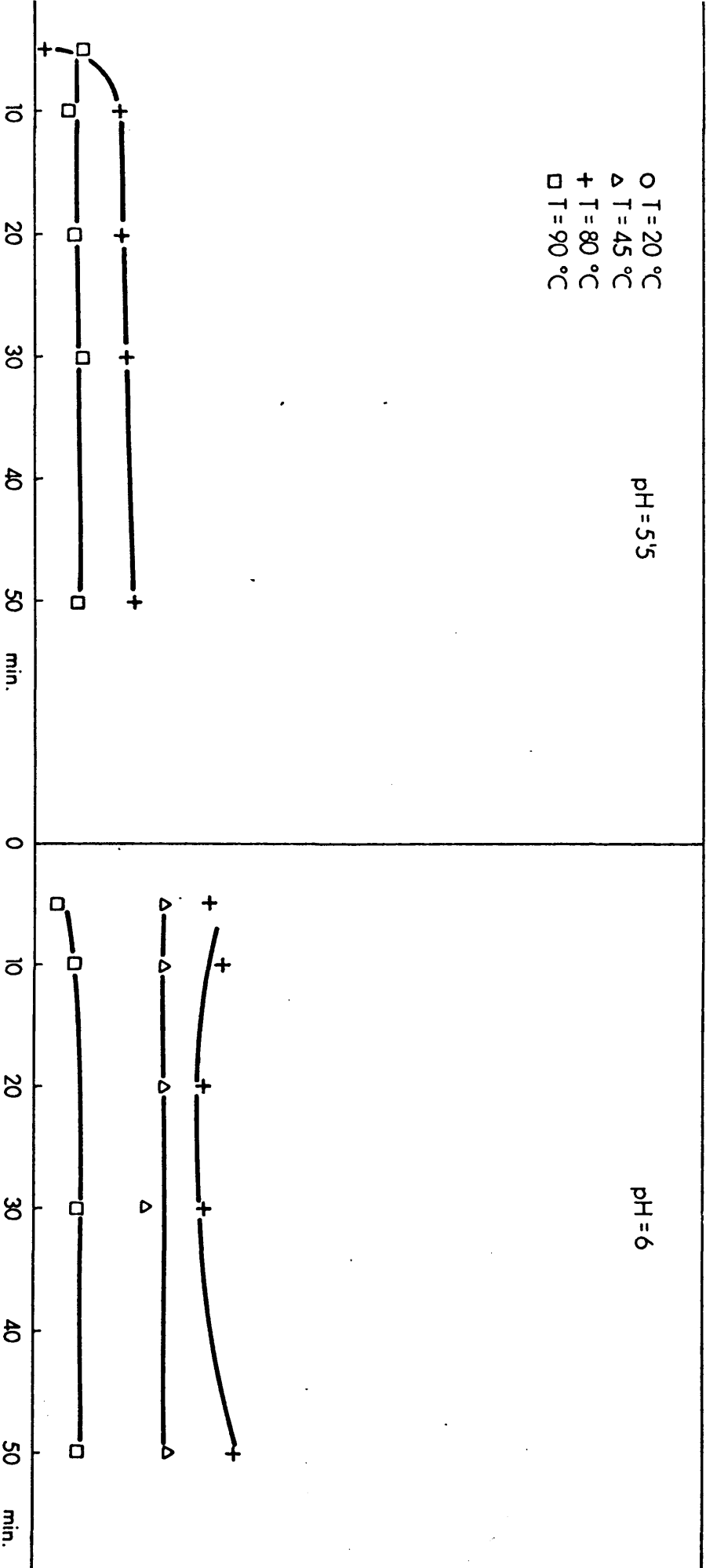
Tabla 5.- Continuación.

Condiciones de obtención del precipitado			Resistencia específica de la torta.	Resistencia del medio filtrante	Superficie de filtración para una producción de 100 kg/hr.
pH	T(°C)	Ø (min)	(hr <sup>2</sup> /kg) · 10 <sup>4</sup>	(hr <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> )
7,0	90	5	3,1259	1453,544	40,51
		10	3,2228	1978,171	38,00
		20	2,9808	1934,181	37,09
		30	3,1096	2117,786	39,50
		50	3,0829	1426,647	37,23
8,0	20	5	2,1396	1329,135	42,20
		10	2,8874	5636,602	52,29
		20	4,1447	6509,493	60,87
		30	3,9321	11487,587	63,71
		50	8,5218	-3638,871	77,52
8,0	45	5	5,9994	-1369,147	57,88
		10	5,8076	991,706	59,57
		20	5,7830	1626,243	57,70
		30	7,9841	2764,693	67,57
		50	11,2709	2772,519	87,83
8,0	80	5	3,7317	1756,586	40,44
		10	3,8360	3277,379	47,86
		20	4,6080	3306,678	57,39
		30	3,1922	5317,055	55,69
		50	2,9093	10801,067	53,39
9,0	20	5	5,3816	456,863	58,43
		10	6,8037	1350,537	66,20
		20	8,8156	6299,543	91,54
		30	8,6295	5468,939	92,19
		50	9,0881	7470,763	98,35
9,0	45	5	6,9676	1307,548	69,62
		10	12,5847	2225,665	99,17
		20	16,2397	3238,586	128,30
		30	14,5211	3491,758	130,74
		50	12,3119	3912,479	112,33

de la figura 16. En ella se representan las  $\alpha$  de las tortas de las muestras que se tomaron a los diferentes pH de precipitación, tomando como parámetro de la familia de curvas la temperatura de trabajo. Sobre ellas se observa que hay un diferente comportamiento entre los pH bajos y altos ; para los pH= 5,5 - 6 y 7, las muestras obtenidas presentan valores de  $\alpha$  dentro de unos márgenes bien definidos y prácticamente del mismo orden de magnitud, excepto para pH= 5,5 y T= 45°C y pH=6 y T= 20°C, en los que las variaciones de las  $\alpha$  presentan distorsiones muy acusadas, debido sin duda a la escasa cantidad de precipitado, por ello, se ha prescindido de su representación gráfica. Los precipitados obtenidos a pH altos dan valores de  $\alpha$  más altos y con variaciones acusadas.

Para aclarar la situación planteada en el párrafo anterior se ha hecho la representación de la figura 17 en la que cada diagrama corresponde a los ensayos de precipitación realizados a temperatura constante pero variando el pH de precipitación. Así se observa que las  $\alpha$  aumentan con el pH de precipitación dentro de cada temperatura, excepto para las temperaturas de 80°C, en las que el máximo valor de  $\alpha$  corresponde a pH = 6.

Para confirmar los datos presentados en las figuras 16 y 17 se han hecho las representaciones de la figura 18. La constante de cada diagrama es el tiem-



G. 16.- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de las condiciones de obtención.

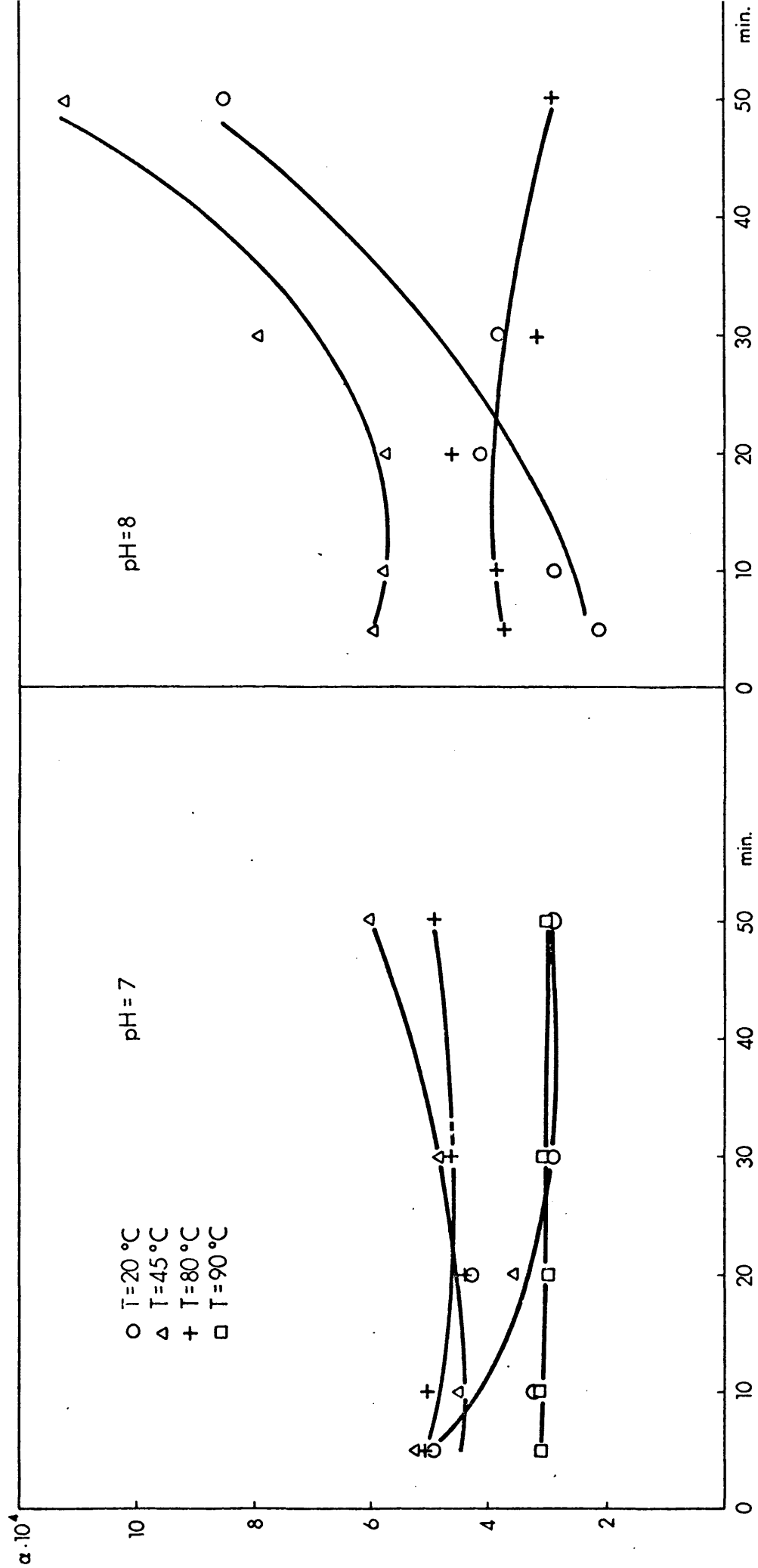


FIG. 16 (Cont).- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de las condiciones de obtención.

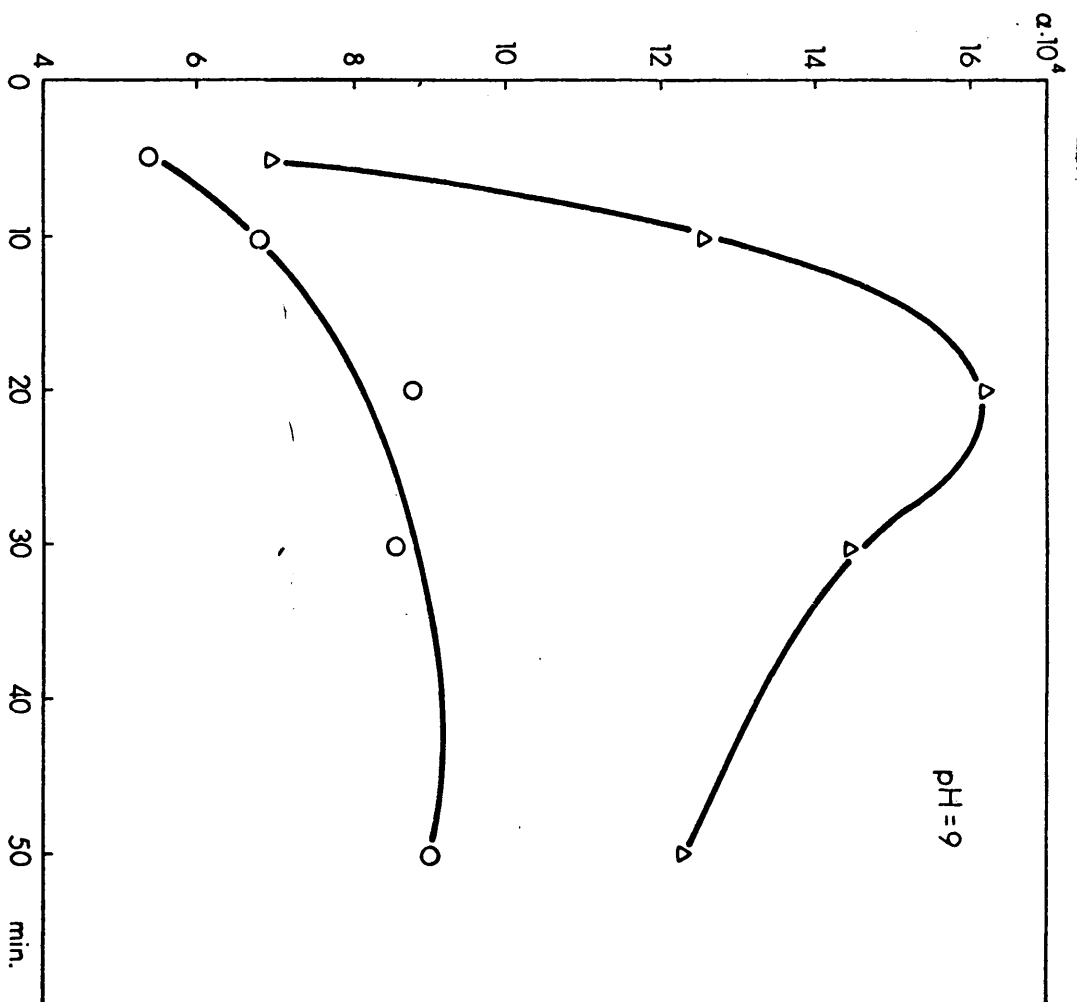


FIG. 16(Cont).- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de las condiciones de obtención.

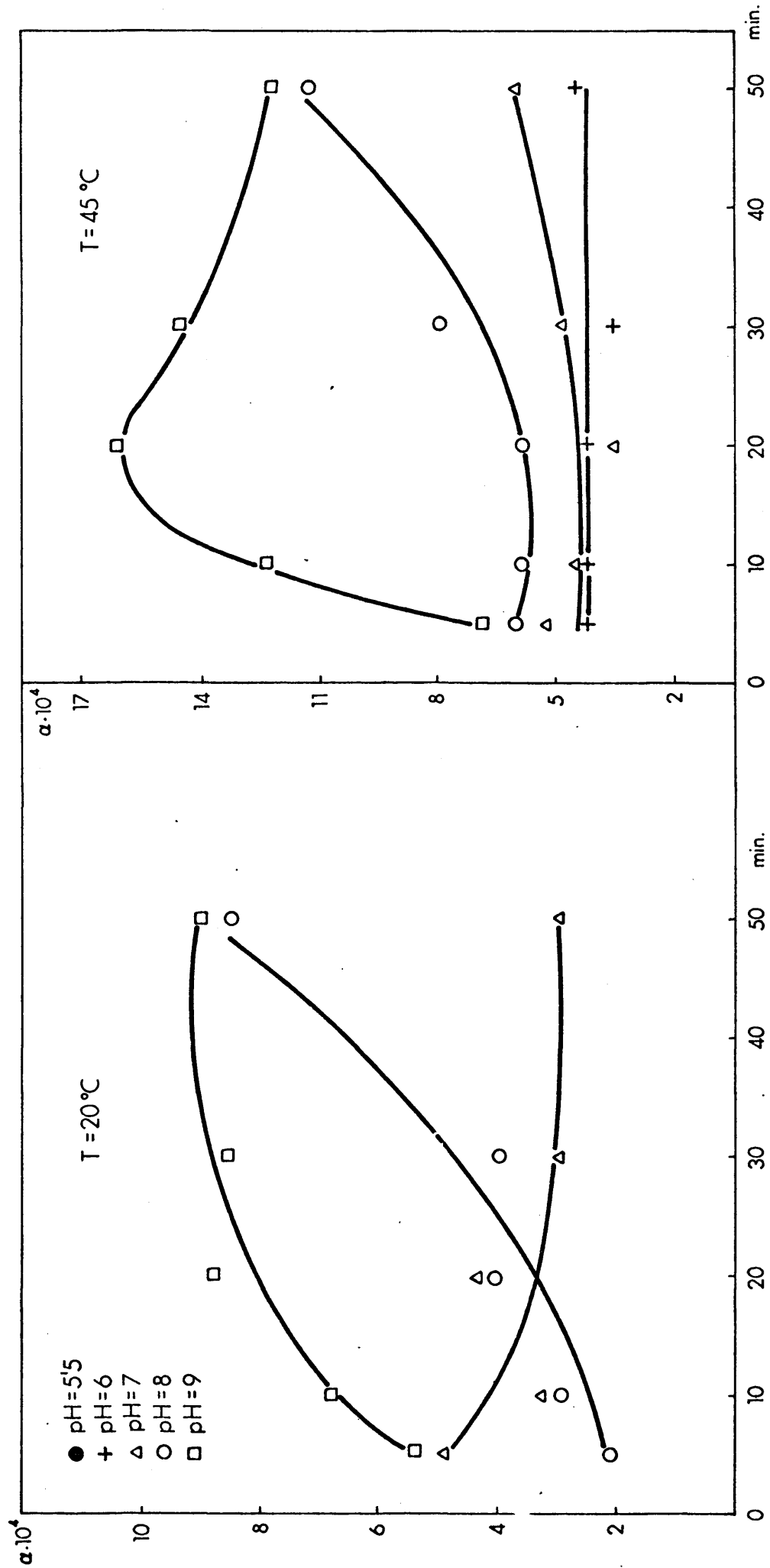


FIG. 17.- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de sus condiciones de obtención.



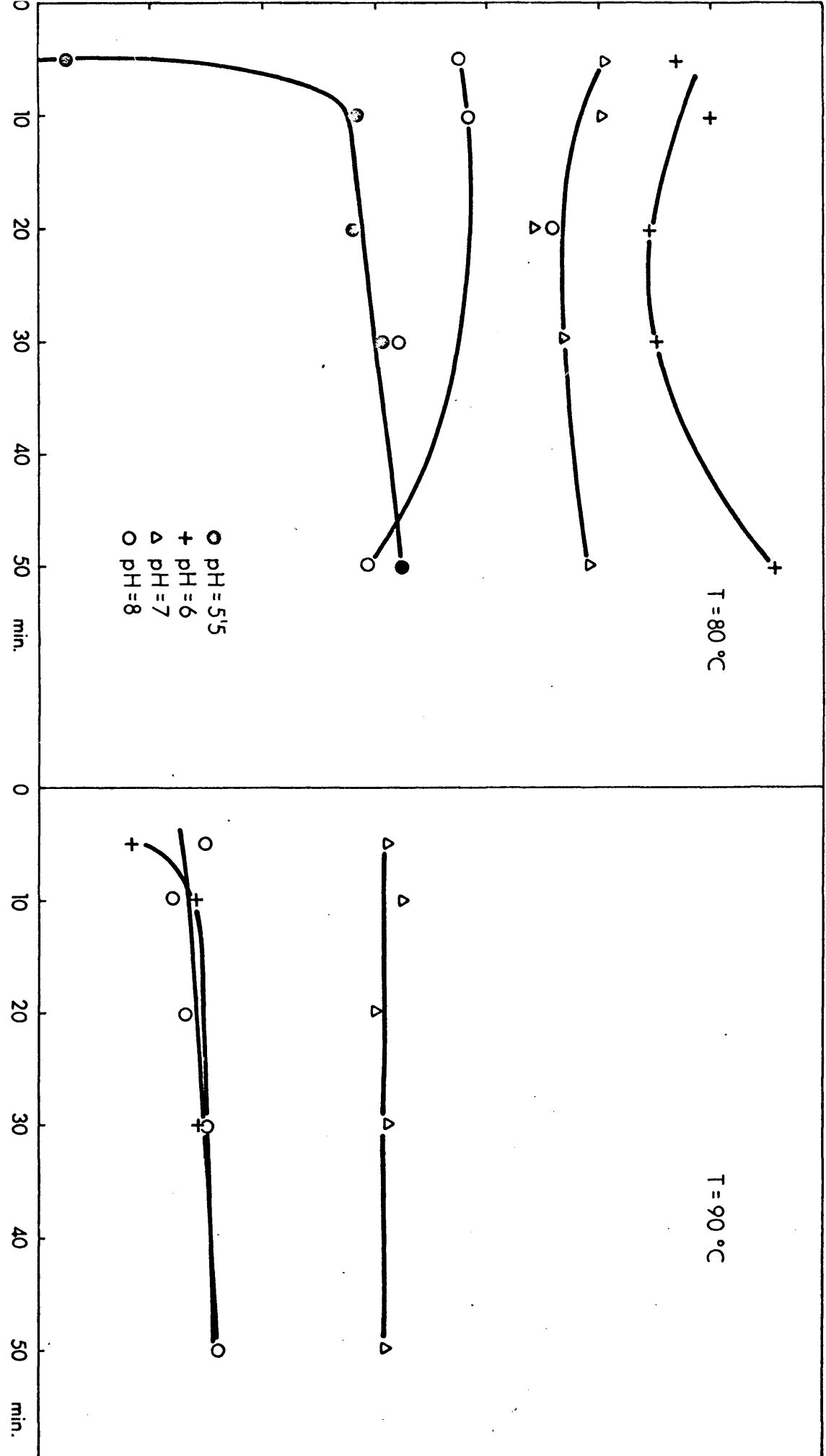


FIG. 17(Cont).- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de sus condiciones de obtención.

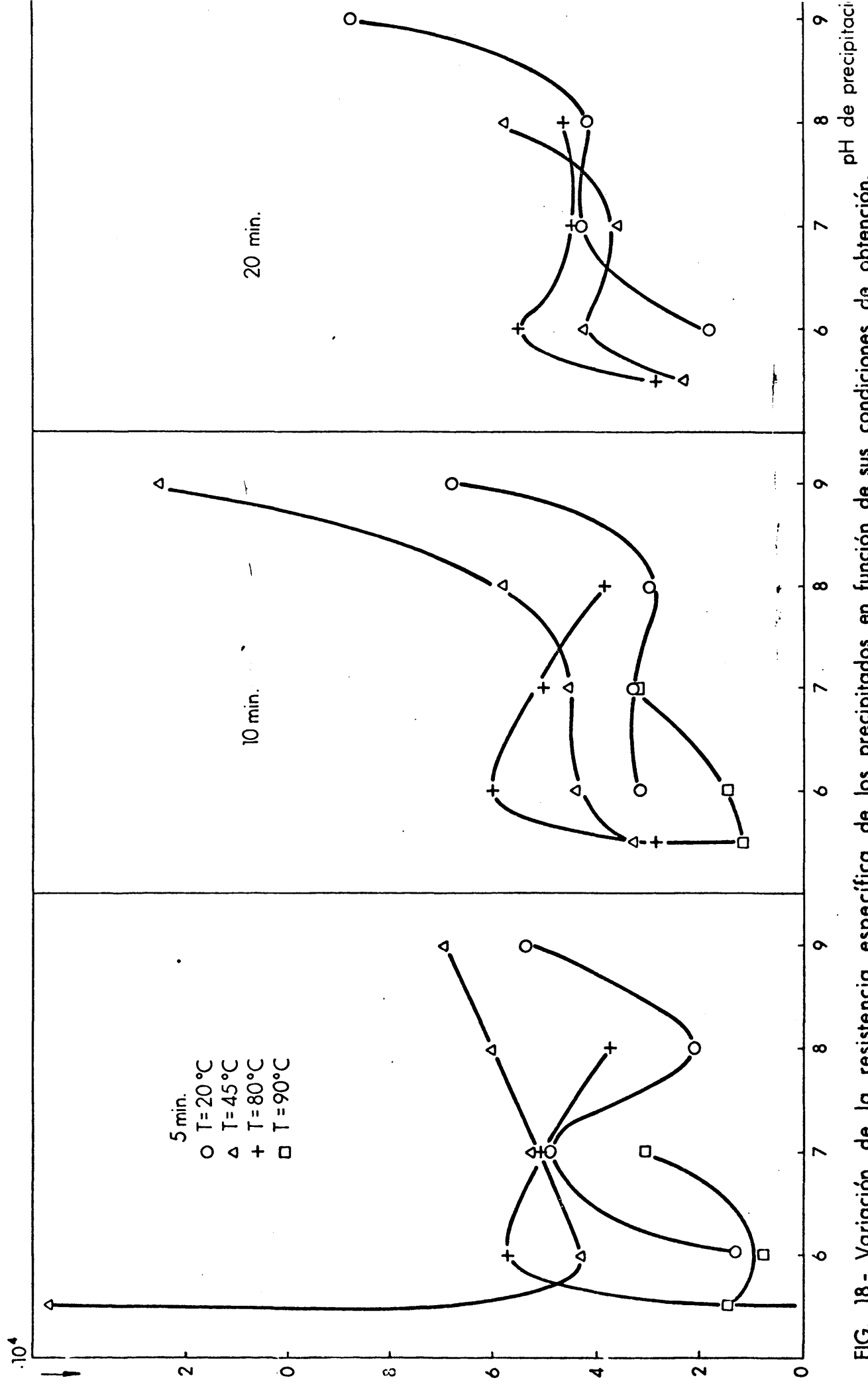


FIG. 18.- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de sus condiciones de obtención.

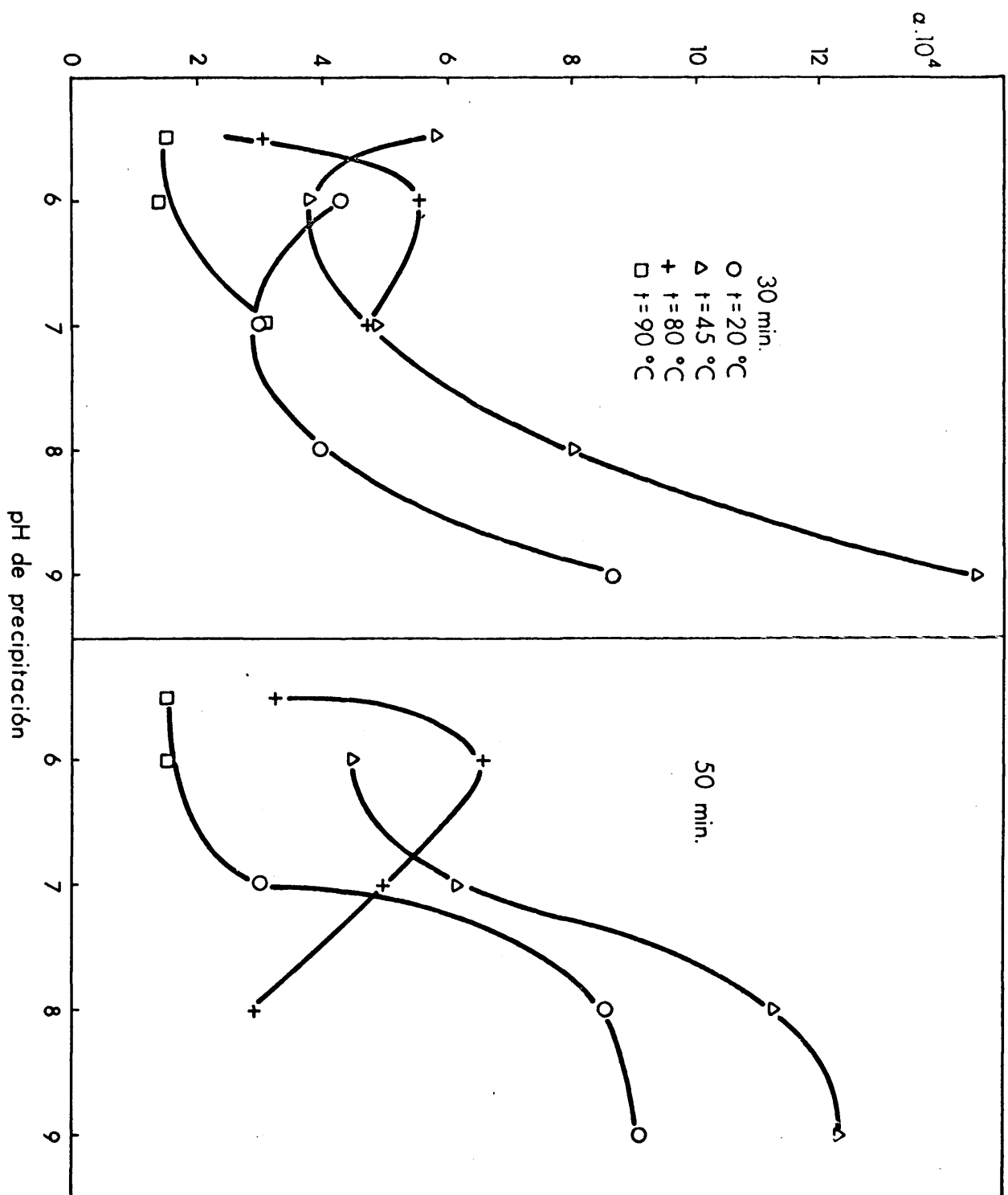


FIG. 18(Cont.).- Variación de la resistencia específica de los precipitados en función de sus condiciones de obtención.

po a que se toman las muestras y las abscisas representan el pH de precipitación; cada una, por tanto, recoge los valores correspondientes a los productos precipitados a una misma temperatura. En todos los diagramas se observan valores mínimos de  $\alpha$ , que no coinciden dentro de cada temperatura para un mismo pH, lo que lleva a pensar en la existencia de factores que se complementan para dar precipitados en los que estos factores podrían variar de forma inversa, de modo que cuando crezca uno disminuya otro y viceversa. En nuestro caso, estos factores pueden ser el carácter coloidal y cristalino de los precipitados.

Para conocer la variación del parámetro  $\rho$  se han hecho representaciones en función de los mismos parámetros apuntados para estudiar la variación de  $\alpha$ .

En la figura 19 se representan las  $\rho$  frente al tiempo de toma de muestra, tomando como parámetro de cada familia de curvas la temperatura, se observa que mientras a pH bajos (5,5-6 y 7) los valores de  $\rho$  permanecen dentro de unos mismos órdenes de magnitud para pH altos (8 y 9) las  $\rho$  aumentan con el tiempo de residencia.

En la figura 20, en la que se representan las  $\rho$  frente al tiempo de toma de muestra tomando como parámetro de cada familia de curvas el pH de precipitación se ve, que para una misma temperatura, los pH altos 8 y 9 tienen valores de  $\rho$  más elevados que los

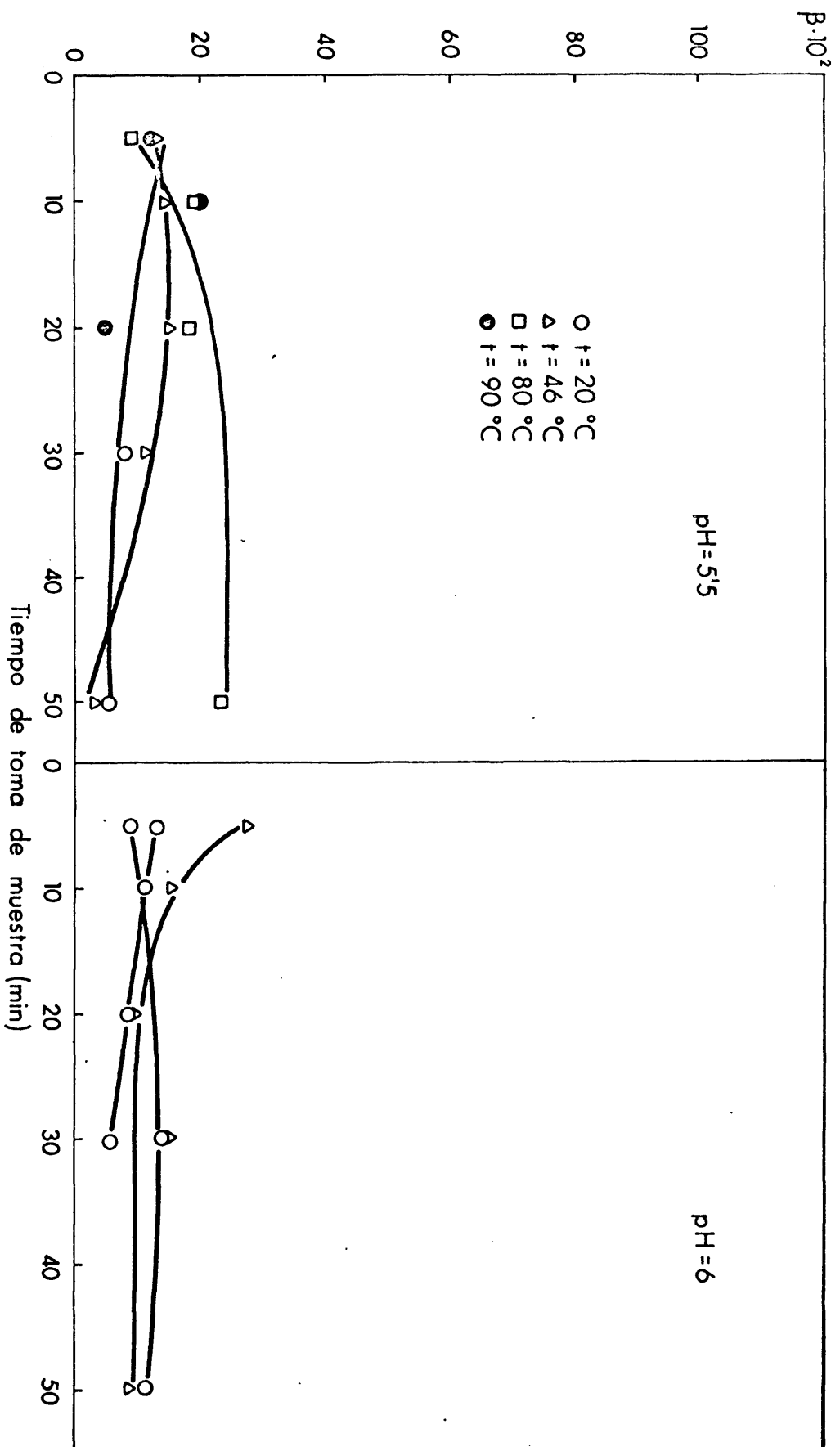


FIG. 19.- Variación de la resistencia específica del medio filtrante en función de las condiciones de obtención del precipitado.

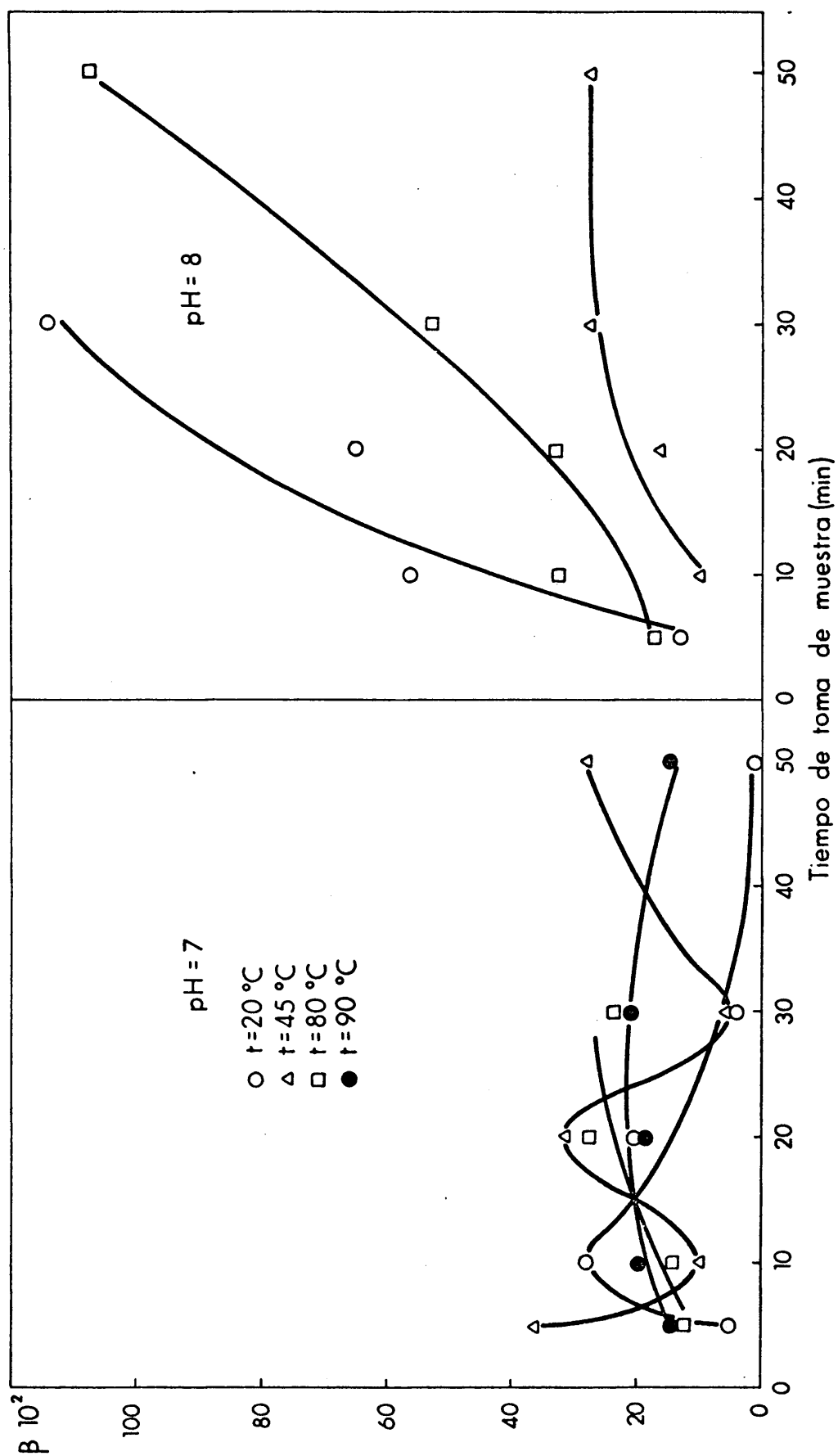


FIG. 19(Cont.).- Variación de la resistencia específica del filtrante en función de las condiciones de obtención del precipitado.

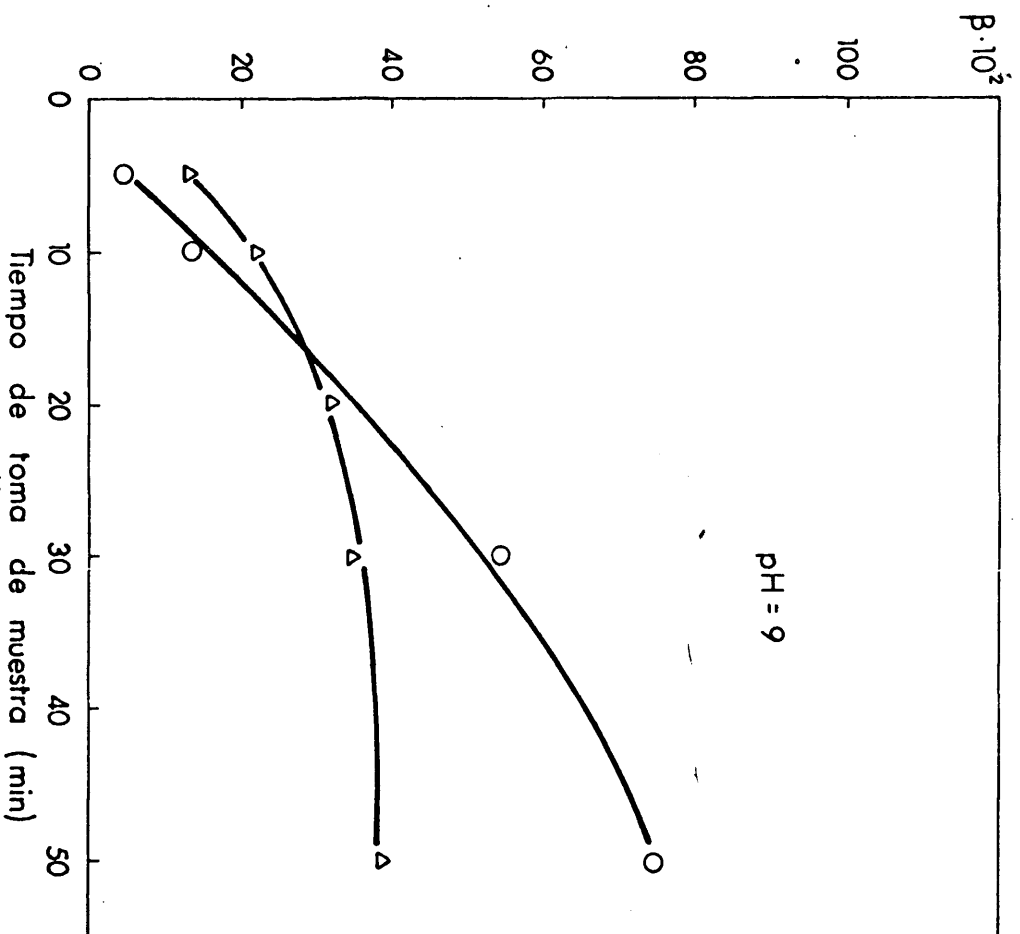


FIG. 19(cont.)- Variación de la resistencia específica del medio filtrante en función de las condiciones de obtención del precipitado.

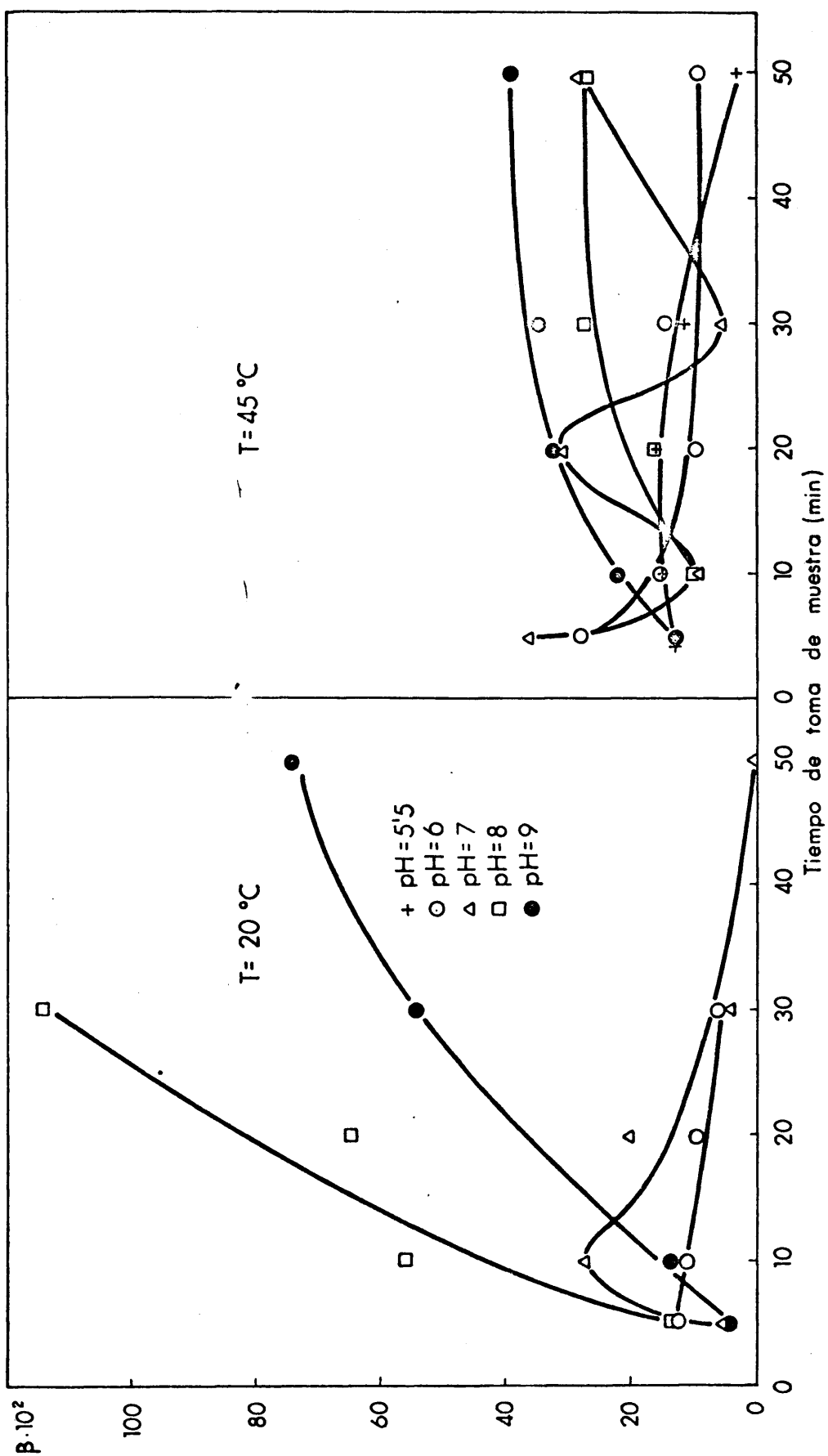


FIG. 20.- Variación de la resistencia específica del medio filtrante en función de las condiciones de obtención del precipitado.



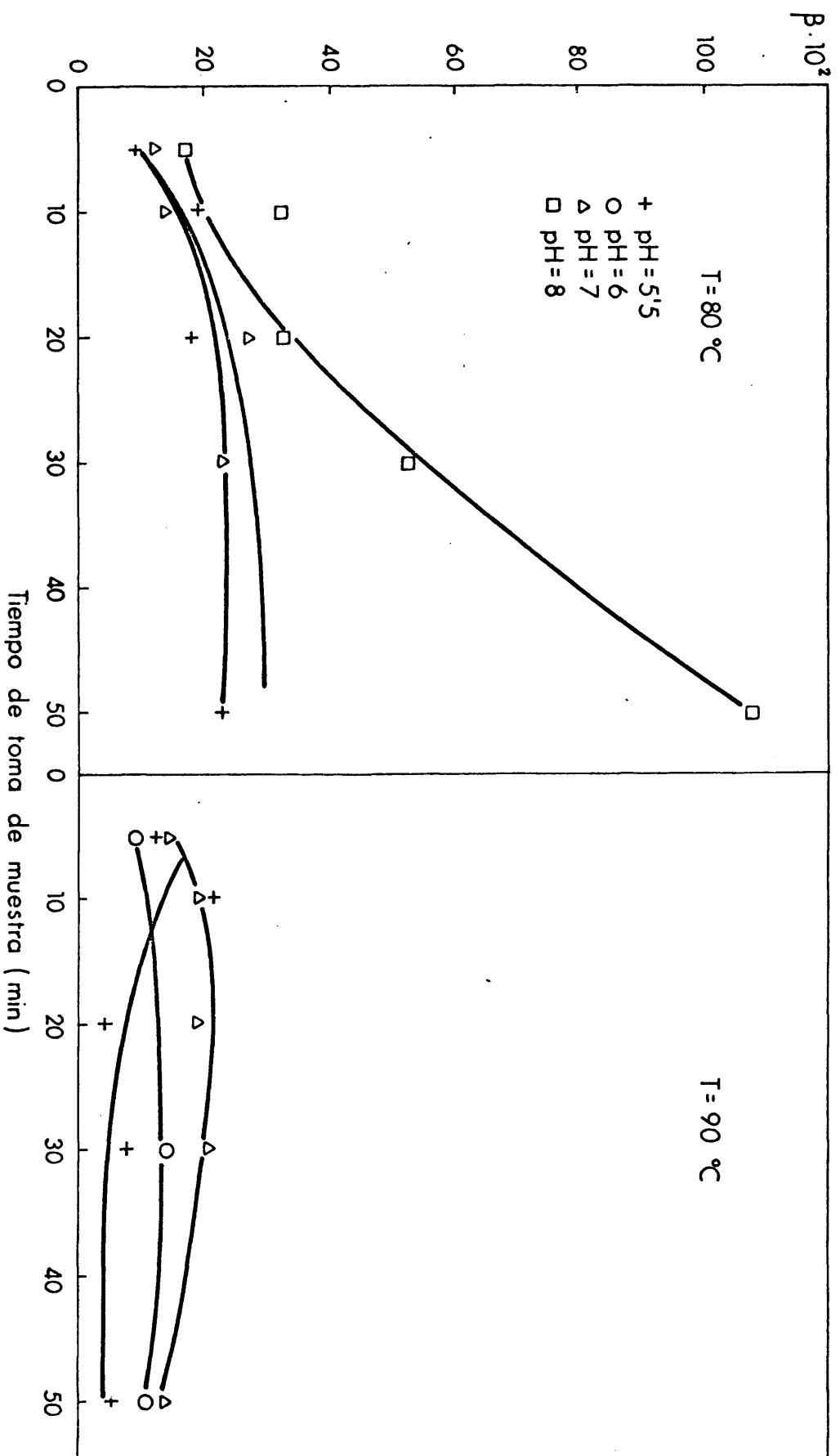


FIG. 20 (Cont.)- Variación de la resistencia específica del medio filtrante en función de las condiciones de obtención del precipitado.

pH bajos 5,5,6 y 7, creciendo además con el tiempo de residencia en el reactor.

Las dificultades para interpretar los valores de  $\beta$  son mayores que las que se presentan al hablar de  $\alpha$  debido a la naturaleza del precipitado y a la forma y tamaño de las partículas que se incrustan en los poros del material filtrante bloqueando las mallas y constituyendo el propio precipitado el medio filtrante.

De todas formas, comparando los resultados expuestos al interpretar los valores de  $\alpha$  se puede decir que la variación de los valores de  $\beta$  es paralela a la de aquella.

Con esto, ya se puede dar una explicación conjunta en relación con las variaciones de las características de filtrabilidad de los productos de oxiprecipitación del cinc en función de sus condiciones de obtención. A pH bajos los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  son moderados aumentando con el aumento de pH.

Para interpretar estos resultados se puede pensar que el precipitado atraviesa diferentes estados, pasando de una forma menos coloidal (o más cristalina) a otra más coloidal debido al aumento del  $\text{OH}^-$  en la disolución, y como fase previa a la formación del complejo.

Por último, como resumen de la experimentación desarrollada para determinar las condiciones óptimas de precipitación y filtración de los oxiprecipitados de cinc se han hecho las representaciones de las

figuras 21 y 22 que relacionan las condiciones de obtención del precipitado con las superficies filtrantes necesarias para el filtrado de una suspensión hipotética que produjese 100 kg/hr. de precipitado seco. Evidentemente, estos diagramas son consecuencia de los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  representados antes, y cuanto menor sea el número de  $m^2$  de filtro más ventajoso será el filtrado del producto.

En la figura 21 se representan las superficies de filtración frente a los tiempos de toma de muestra, actuando como parámetro de cada familia de curvas el pH y manteniendo constante la temperatura. En todas las curvas se observa que el comportamiento general es, que dentro de cada temperatura crece el área requerida con el aumento del pH de precipitación, existiendo alguna discrepancia en los pH bajos debido posiblemente a la no precipitación total del cinc de las lejías. En las precipitaciones realizadas a 80° C y 90°C así como a 45° C y pH= 7, las superficies de filtración se mantienen prácticamente constantes a lo largo de todo el ensayo.

En la figura 22 se ve con mayor claridad la influencia que pudiera tener la temperatura de precipitación. En todos los casos se comprueba que dentro de cada pH el área de filtración decrece con el aumento de temperatura. No se debe tener en cuenta el pH= 9, pues en él para T= 45° C hay redisolución del precipitado por formación del complejo aminado del cinc, y ello será posiblemente causa de anomalías.

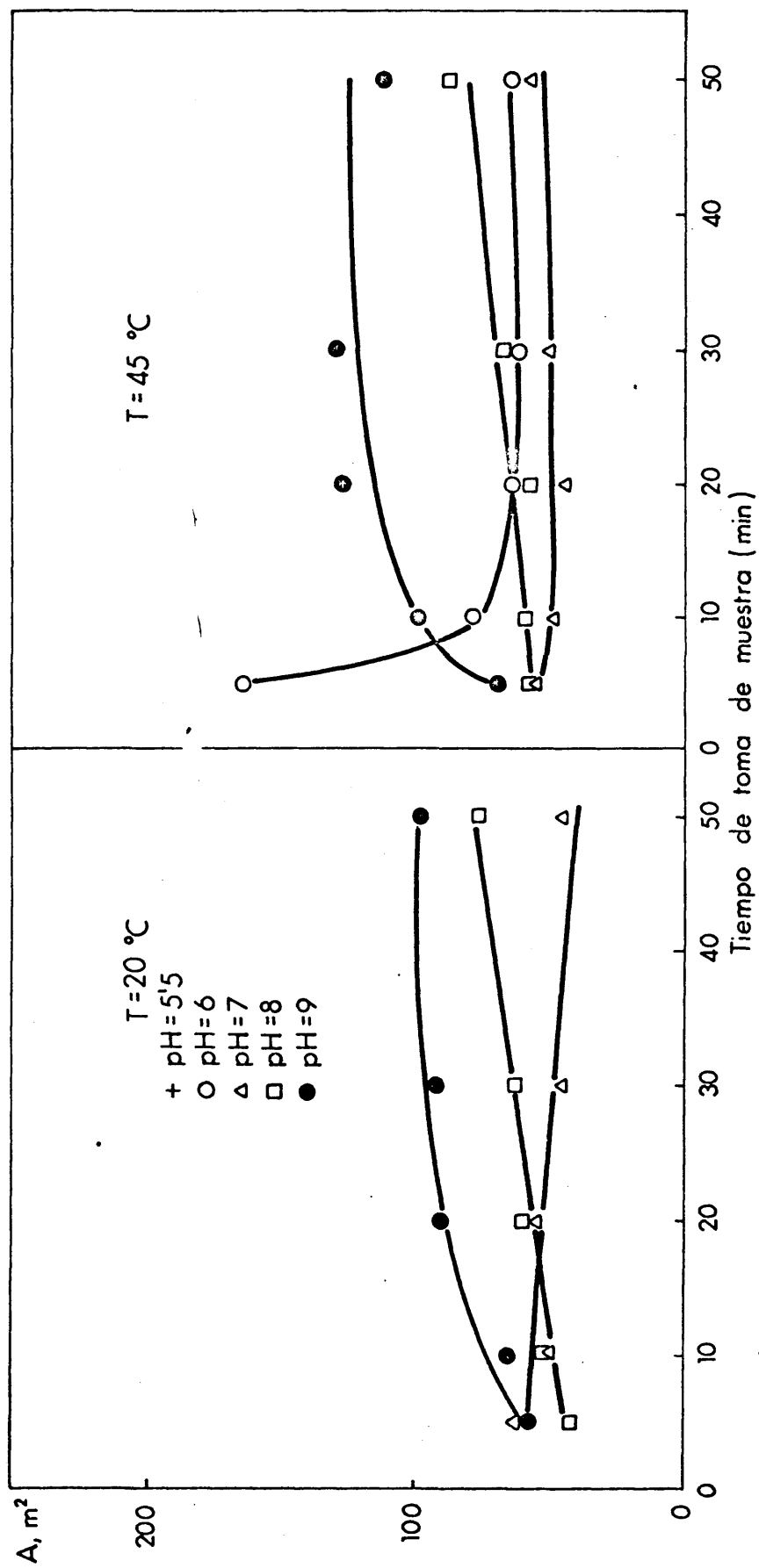


FIG. 21.- Variación de las superficies necesarias para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de obtención.

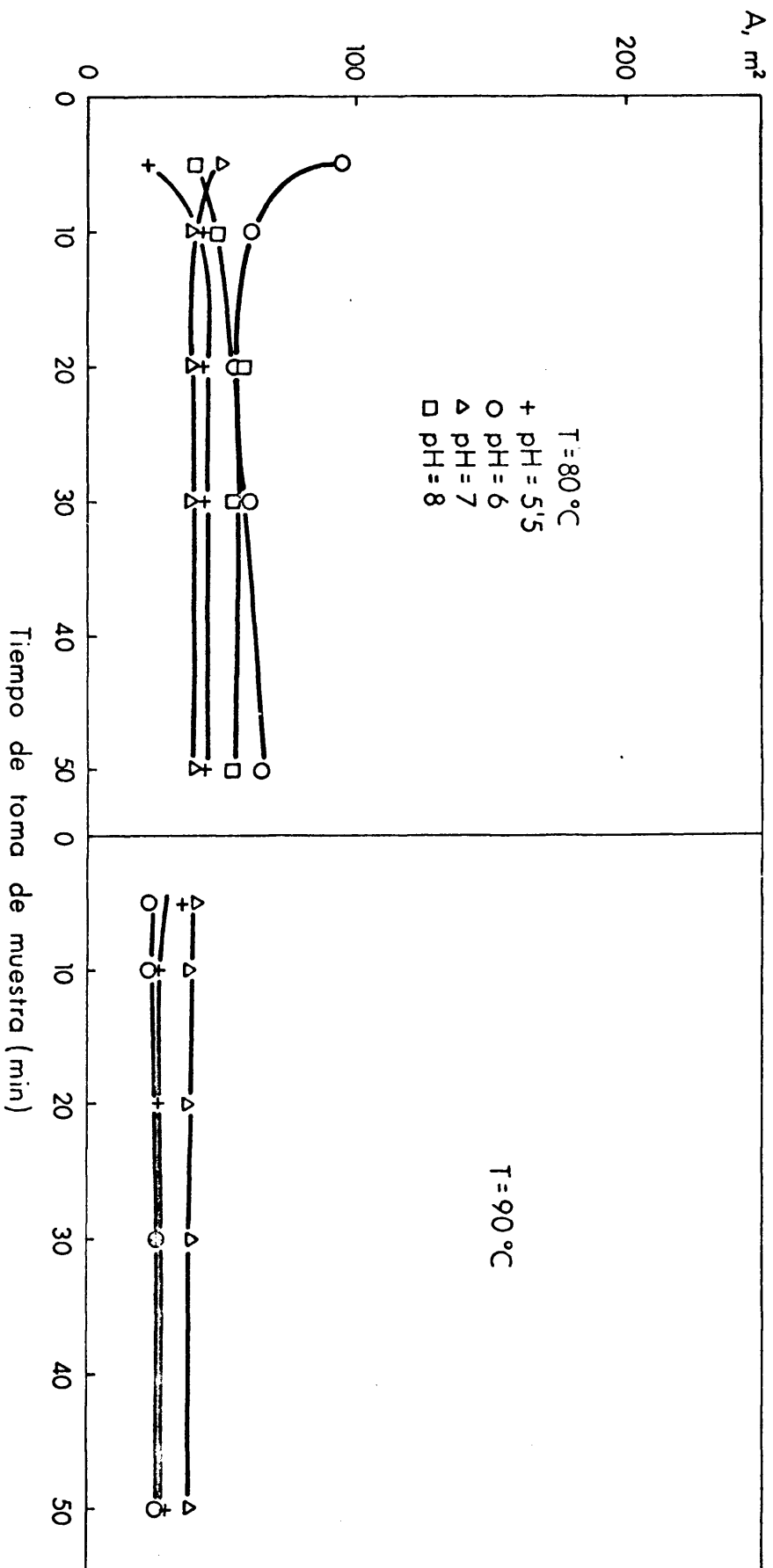


FIG. 21(Cont.)- Variación de las superficies necesarias para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de obtención.

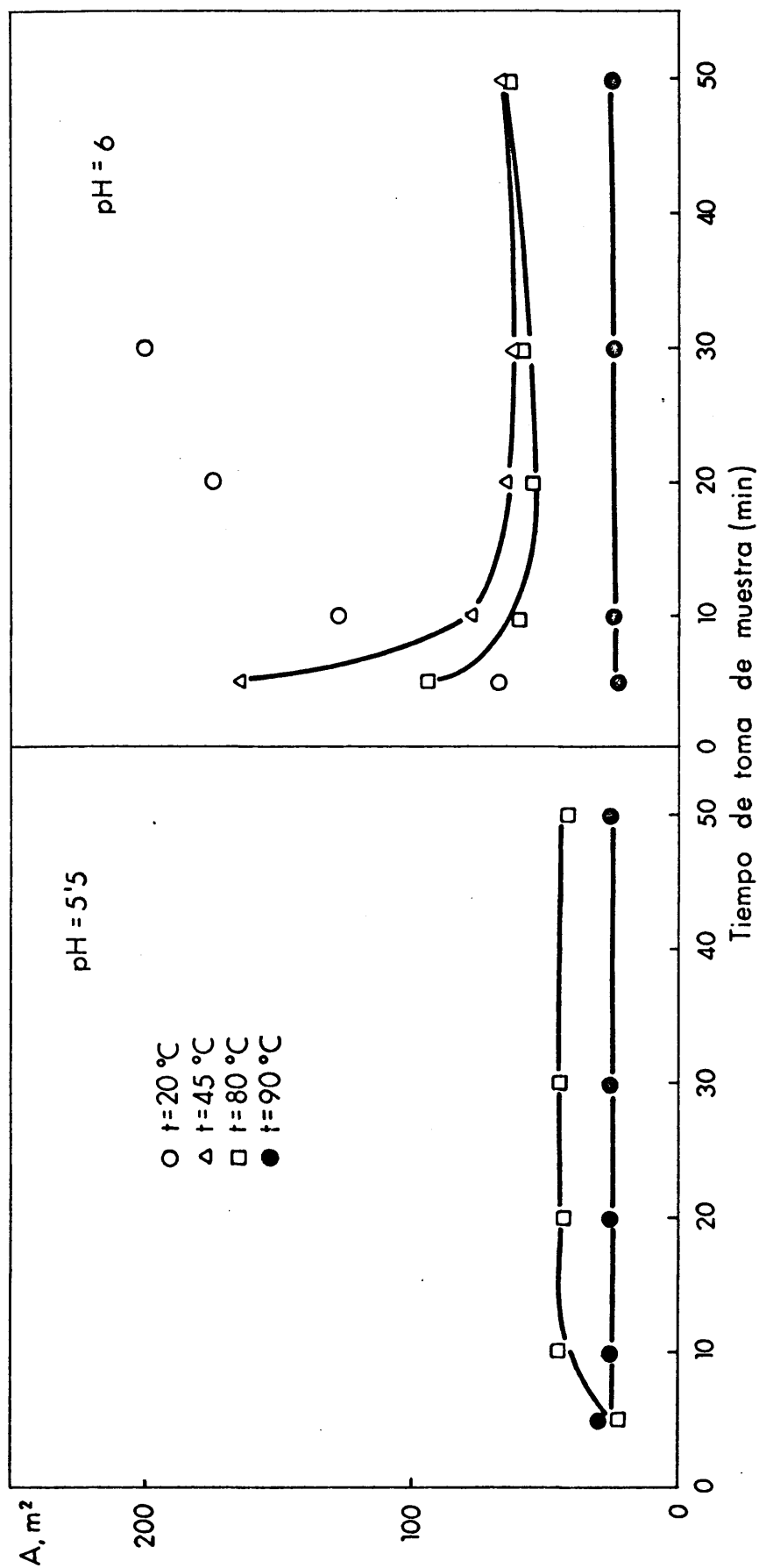


FIG. 22.- Variación de las superficies necesarias para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de obtención.

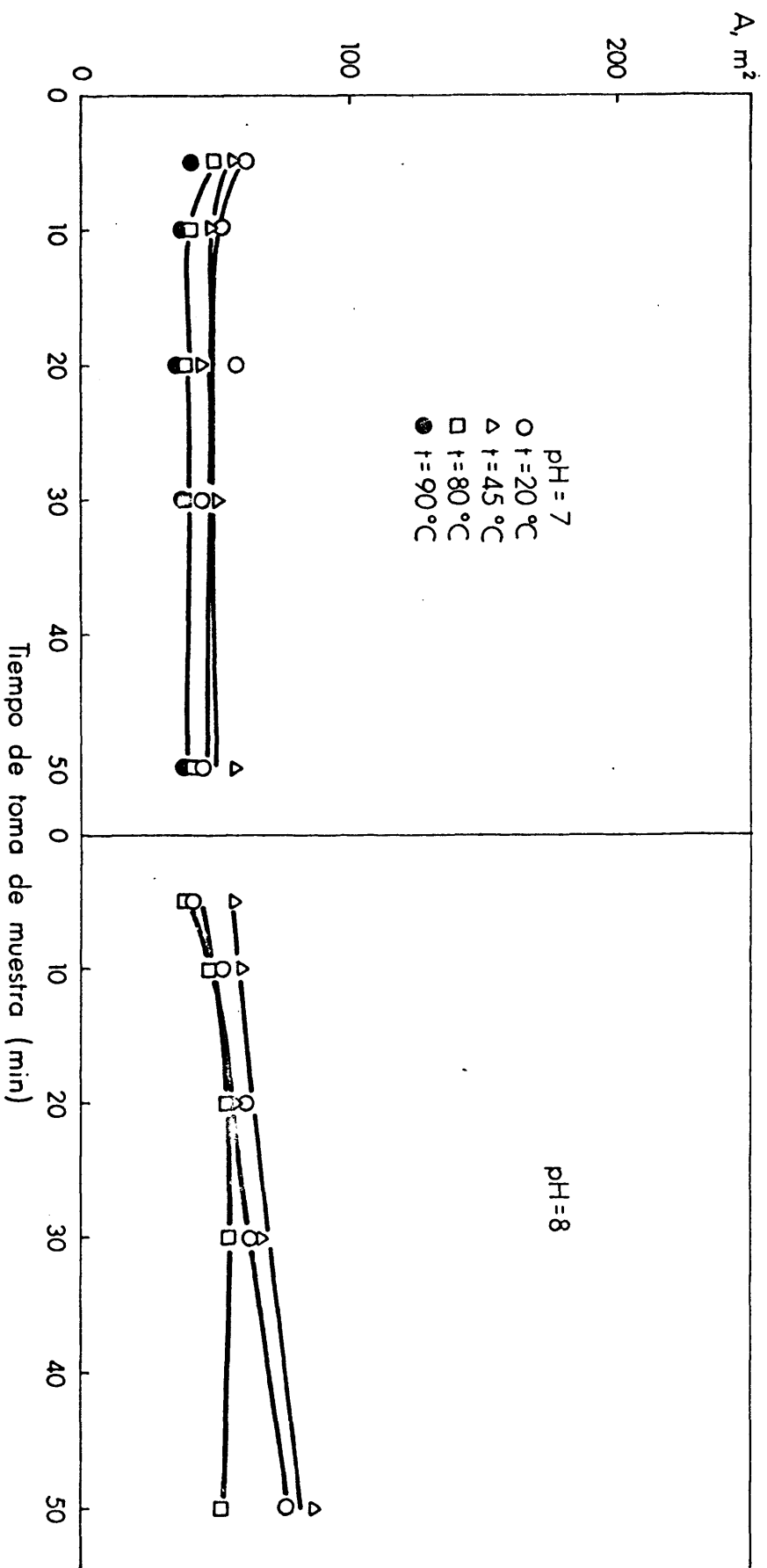


FIG. 22 (Cont.).- Variación de las superficies necesarias para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de obtención.

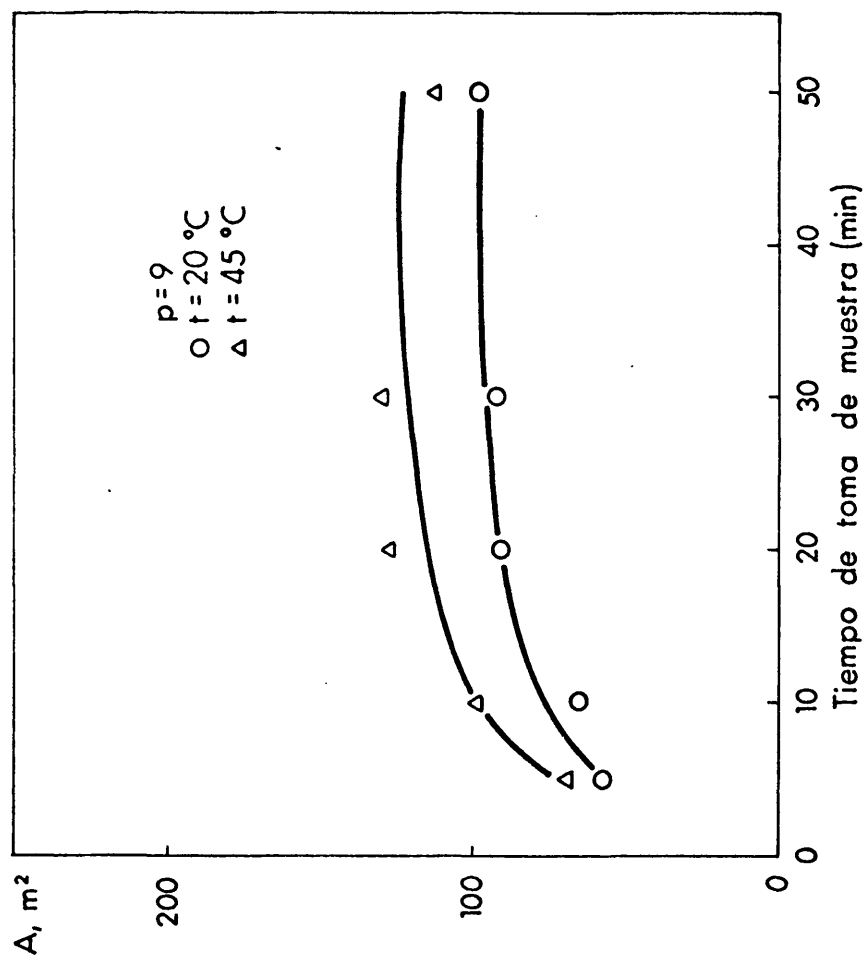


FIG. 22(cont.).- Variaciones de las superficies para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de obtención.



En las gráficas de las figuras 21 y 22 también se puede comprobar que la influencia del tiempo de residencia en el reactor es mínima para casi todas las condiciones, lo que nos hace pensar que el período de envejecimiento es muy superior al tiempo de residencia.

Con la figura 23 se confirma, de nuevo la influencia del pH y temperatura de precipitación para obtener productos con propiedades óptimas de filtración. Sobre ella se ve que las condiciones más favorables son los pH= 7 y 8, pues si bien a pH= 5,5 y 6 (temperaturas altas) también aparece un mínimo, debemos tener en cuenta, que la conversión de los mencionados casos no es tan alta como para pH= 7 u 8. Se observa que la influencia que pudiera tener el tiempo de residencia es poco considerable, siendo el más favorable el de 10 minutos.

### III.3. Estudio de los precipitados.

El plan de trabajo seguido para conocer las características de los precipitados es el ya aludido en apartados anteriores, se estudiará pues: composición, morfología (externa e interna), y comportamiento térmico.

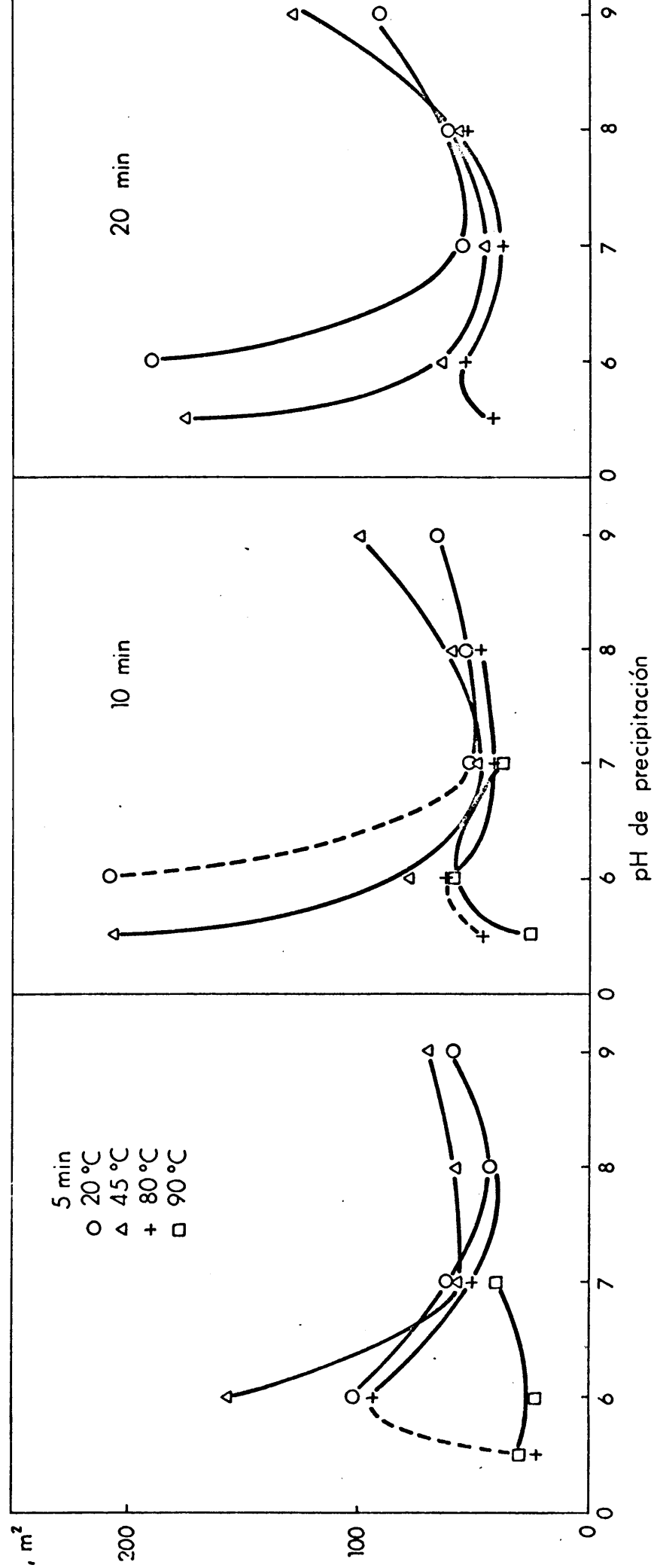


FIG. 23.- Variación de las superficies necesarias para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de tención.

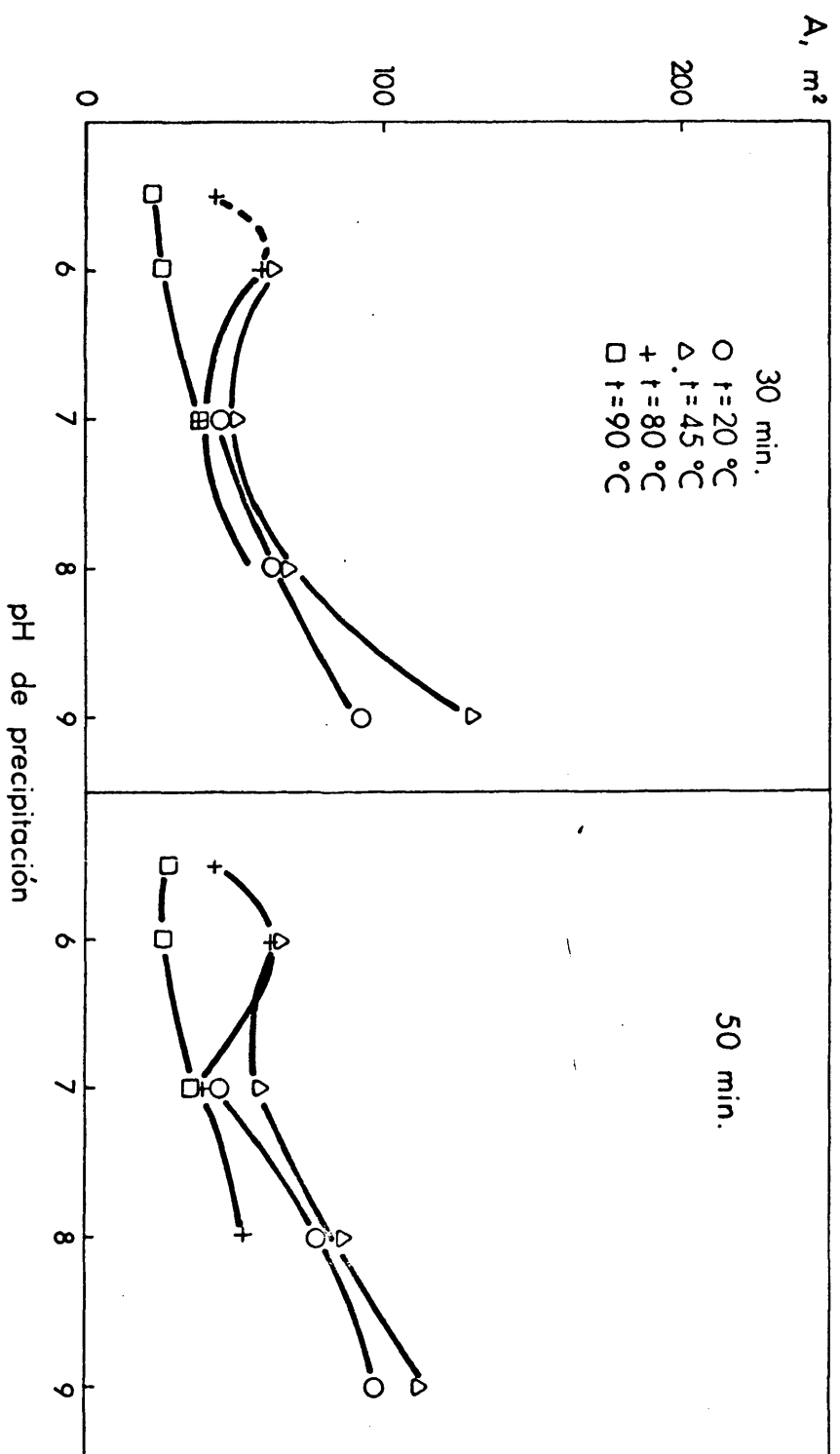


FIG. 23(Cont.):.- Variación de las superficies necesarias para la filtración del precipitado en función de sus condiciones de obtención.

Los precipitados sobre los que se hacen las determinaciones fueron obtenidos a partir de las lejías de elución de la columna de cambio de ión; la operación apuntada se realizó utilizando un turboagitador, siguiendo las directrices descritas en el apartado III,1. Una vez obtenido el precipitado se separaba de la disolución por filtración, y posteriormente se lavaba con agua hasta eliminación de cloruros solubles; a continuación se secaba a 100°C.

Se dispone de 14 productos sólidos distintos. Para identificarlos se les relaciona con las condiciones de obtención recogidas en la tabla 6, en la que a cada precipitado se le asigna un número.

### III.3.1. Composición química.

A fin de establecer los porcentajes aproximados de cada especie química que forman los diferentes precipitados se han analizado por vía química los productos obtenidos, determinando tanto el componente fundamental (Zn) como aquellos otros que puedan coprecipitar impurificando el sólido, tales como cloruro y hierro.

#### III.3.1.1. Procedimientos analíticos.

A continuación se especifican los detalles de las determinaciones analíticas.

Los procedimientos analíticos seguidos fueron los siguientes:

Tabla 6. Identificación de los precipitados.

Precipitado número	Condiciones de obtención	
	pH	Temperatura ° C
1	5,5	80
2	5,5	90
3	6,0	45
4	6,0	80
5	6,0	90
6	7,0	20
7	7,0	45
8	7,0	80
9	7,0	90
10	8,0	20
11	8,0	45
12	8,0	80
13	9,0	20
14	9,0	45

### III.3.1.1.1. Determinación de cloruro.

La determinación de cloro se hizo por argentometría según el método de Volhard.

Se tomaron 0,20 gr. de la muestra y se llevaron a un erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup> con 25 c.c. de agua destilada, se añadieron 5 c.c. de ácido nítrico 6N. Una vez disuelta la muestra se agregó solución valorada de nitrato de plata 0,1 N hasta 2-5 ml en exceso. Luego se añadieron 3 ml de nitrobencono puro y 1 ml. de indicador alumbre férrico agitando vigorosamente para coagular el precipitado. Finalmente se tituló con una solución valorada de tiocianato de potasio 0,1 N hasta que apareció un color marrón rojizo que no se desvanecía después de cinco minutos.

### III.3.1.1.2. Determinación del hierro.

Se empleó el método permanganimétrico de Zimmerman-Reinhardt.

Se transferían de 0,3 a 0,35 gr. de la muestra finamente pulverizada a un vaso de 250 ml con unos 20 ml. de agua destilada y se añadieron 3 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calentaba casi a ebullición hasta que se disolvía completamente y se agregaba cuidadosamente cloruro estannoso, gota a gota, agitando, hasta que desaparecía el color amarillo de los iones férrico, y entonces 1 ó 2 gotas más. Se enfriaba la solución hasta temperatura ambiente, y luego se agregaban

10 ml de solución de cloruro mercuríco, se esperaban dos o tres minutos y se vertía la solución en un vaso de 600 ml que contenía 15 ml de la solución Zimmerman-Reinhardt y 300 ml de agua. Se titulaba lentamente, con solución de permanganato 0,1 N, y se determinaba el porcentaje de hierro en la muestra.

#### III.3.1.1.3. Determinación de cinc.

Se llevó a cabo en todas las muestras por el procedimiento gravimétrico en forma de mercuritiocianato de cinc.

Se pesaron 0,5 gr. de la muestra a analizar, se trasladaron a un vaso de 400 ml con 250 ml de disolución de ácido sulfúrico al 5% . Algunas muestras necesitaron hasta dos horas para disolverse completamente a la temperatura ambiente, pero en la mayor parte la disolución se realizó en pocos minutos.

La disolución se concentró hasta un volumen de unos 200 ml. Se enfrió y añadió poco a poco y agitando amoniaco concentrado hasta neutralizar. A continuación, se agregaron 10 ml de ácido sulfúrico 1:1, se llevó a ebullición, se añadieron 20 ml de disolución saturada de tiosulfato sódico y se continuo hirviendo hasta reducir su volumen aproximadamente a unos 200 ml. Se diluyó con unos 50 ml de agua caliente y se prosiguió la ebullición varios minutos más hasta aglomerar bien el azufre. Se filtró en caliente y se lavó la masa de azufre con agua destilada también caliente.

145

A continuación se añadieron 25 ml de ácido acético 1:1, se midió el pH de la disolución y se llevó a pH= 3 con acetato amónico o con ácido sulfúrico 1:1, según que el pH inicial fuera menor o mayor que tres, respectivamente.

Se calentó hasta 50-60°C y manteniendo esta temperatura se pasó una corriente rápida de sulfuro de hidrógeno durante media hora.

Seguidamente se filtró a través de papel ordinario refiltrándose la primera porción. Sobre el mismo vaso en el que se realizó la precipitación se colocó el embudo, con el filtro abierto, conteniendo el precipitado y se arrastró este mediante ácido sulfúrico 1:30 hirviendo. Para utilizar la menor cantidad posible de este reactivo se alternó el arrastre con agua destilada hirviendo, debiendo quedar el papel de filtro completamente limpio.

Se dejó enfriar, se añadieron 10 gotas de agua oxigenada de 100 volúmenes con objeto de oxidar el hierro ferroso y se calentó a ebullición para eliminar el exceso de agua oxigenada y aglomerar el azufre. En caliente se precipitó el hidróxido férrico con amoníaco concentrado más 5 ml en exceso. Se hirvió un minuto y se filtró a través de papel de filtro Albet 242, sobre un vaso de 500 ml. El precipitado y vaso se lavaron una vez con agua destilada fría, reservándose el vaso. Sobre este vaso se disolvió el precipitado de



hidróxido férrico con ácido sulfúrico 1:30 caliente, alternando el lavado ácido con lavados de agua destilada hirviendo.

En la disolución obtenida se precipitó de nuevo el hidróxido férrico con la cantidad necesaria de amoníaco y 5 ml en exceso. Se hirvió un minuto y se filtró a través de papel de filtro Albet 242, recogiendo el filtrado en el vaso de 500 ml que contenía la disolución anterior. El vaso y precipitado se lavaron una vez con agua destilada fría y se incorporaron los líquidos de lavado a la misma disolución.

Seguidamente se agregaron a la disolución unas gotas de rojo de metilo y ácido sulfúrico 1:1, justamente hasta que el indicador viró al rojo. Entonces se añadieron 5 ml más de ácido sulfúrico 1:1, se hirvió la disolución para destruir los vestigios de agua oxigenada que pudiera retener y se concentró hasta un volumen de unos 60 ml.

Se dejó enfriar, se añadieron 50 ml de reactivo mercuritiocianato amónico, o más si fuera necesario, para precipitar totalmente el cinc. El precipitado se dejó en reposo doce horas y se filtró a través de placa filtrante del número 4, previamente tarada. Se lavó una vez el vaso y cinco el precipitado con el reactivo mercuritiocianato amónico diluido 50 veces con agua destilada.

Por último, se secó en la estufa a 105-110°C durante dos horas, se dejó enfriar y se pesó. Esta pesada dará por diferencia con la de la placa filtrante vacía el peso de mercuritiocianato de cinc obtenido. A continuación se hicieron los cálculos para determinar el porcentaje de cinc en la muestra.

#### III.3.1.2. Datos experimentales.

La tabla 7 agrupa los resultados obtenidos en las determinaciones analíticas. Los análisis de los precipitados se realizaron en muestras desecadas a 110°C.

#### III.3.1.3. Discusión de resultados.

Al representar los valores del contenido en cinc de los precipitados, figura 24, frente a la temperatura de obtención y tomando como parámetro de la familia de curvas el pH de precipitación se observa, en general, que el contenido en cinc de los precipitados aumenta con la temperatura para cada pH, si bien existe poca variación dentro del mismo pH no superando ciertas temperaturas. En la misma figura también se puede apreciar que los contenidos en cinc aumentan con el pH.

En cuanto a los contenidos en cloruro, fig.25, parece que llevan un camino contrario al anterior pues disminuyen con el aumento de temperatura, y los pH más altos tienen menor contenido.

Tabla 7. Análisis químico de los precipitados obtenidos.

Precipitado número	% Zn	% Fe	% Cl	$\Sigma$ %
1	62,17	2,76	9,54	74,47
2	62,41	2,08	10,74	75,23
3	62,42	2,46	9,90	74,78
4	65,17	1,55	10,20	76,92
5	63,68	1,53	9,67	74,88
6	64,18	1,53	10,11	75,82
7	64,38	1,42	9,13	75,26
8	64,39	1,77	9,65	75,81
9	70,49	1,55	5,92	77,96
10	66,65	1,43	9,52	77,60
11	65,52	1,52	7,83	74,87
12	75,45	2,24	0,31	78,00
13	64,73	1,34	9,67	75,74
14	65,92	2,84	6,04	74,80

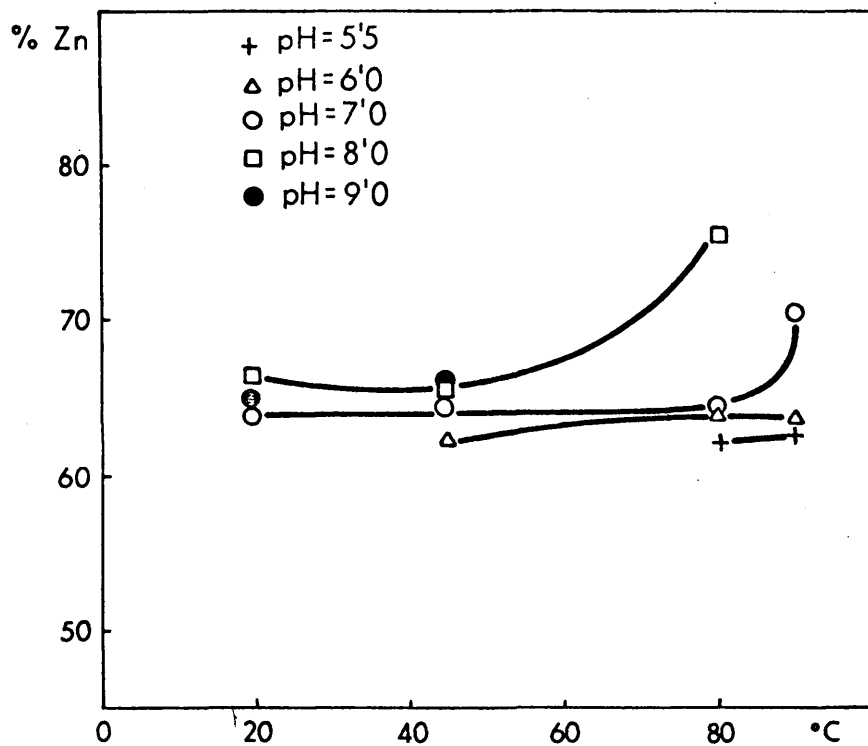


FIG. 24.- Porcentajes de Zn en los precipitados en función de su temperatura de obtención.

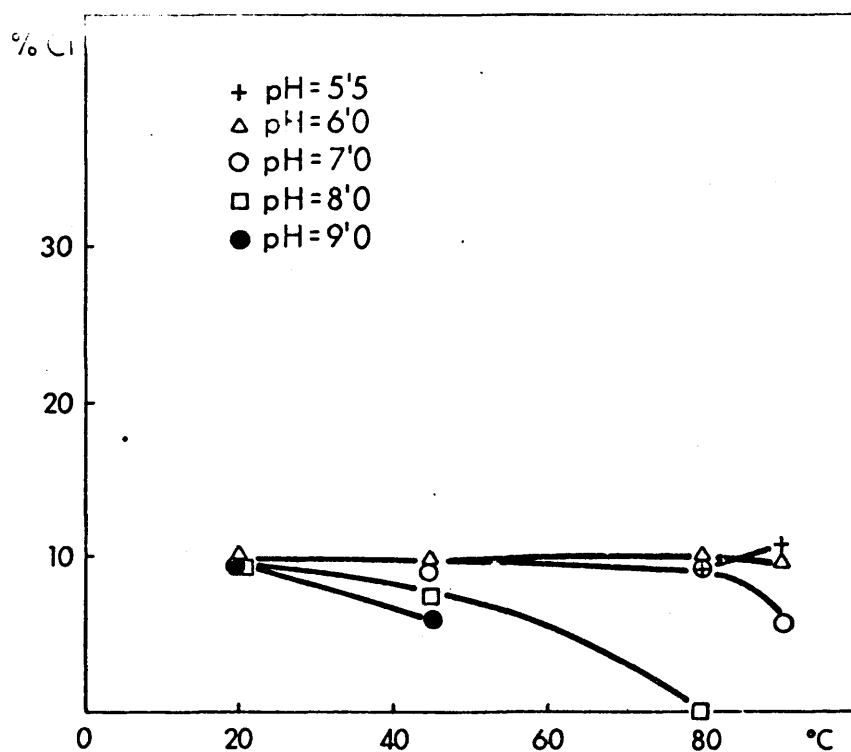


FIG. 25.- Porcentajes de Cl en los precipitados en función de su temperatura de obtención.

Es evidente que, para la interpretación conjunta de ambas observaciones debemos admitir la existencia de dos fases en el sólido, de forma que cuando aumenta el contenido en una de ellas disminuye el de la otra.

De forma análoga podríamos haber representado el contenido en hierro, catión que impurifica nuestros precipitados, pero debido a sus bajos porcentajes no se ha considerado de interés.

En la tabla 7 también se ha calculado la suma de los porcentajes correspondientes al cinc, cloro y hierro, siendo el resto hasta 100 el OH-combinado en la formación de los hidróxidos- y el oxígeno de los óxidos.

### III.3.2. Morfología externa.

La determinación de las características granulométricas de los productos se ha realizado utilizando el microscopio electrónico marca Phillips, modelo EM-200 que posee el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense.

Esta parte experimental se ha desarrollado en tres fases: preparación de la muestra, examen microscópico y fotografía de la muestra, y toma de datos.

### III.3.2.1. Preparación de la muestra.

Como en todo microscopio es interesante reparar sobre la constitución de los portaobjetos. Consisten en unas rejillas de cobre electrolítico de 3 mm. de diámetro, cubiertas por una película continua de un material amorfo, transparente y estable al haz de electrones y con suficiente resistencia mecánica.

Las sustancias utilizadas como películas recubrientes de la rejilla son principalmente: colodión, carbono, formvar, aluminio, silicio, etc. De los estudios realizados por Sugata y colab. (36) se deduce que las mejores películas para soportar las muestras son las constituidas por carbono y formvar. Las primeras se obtienen por evaporación a vacío utilizando como materia prima electrodos de grafito y las segundas se obtienen a partir de disoluciones al 5% de una materia plástica en dioxano. Ambas indistintamente se han utilizado en nuestros portaobjetos.

Con las muestras a examinar se preparaban suspensiones 1/10.000 agitando mecánicamente durante diez minutos. Se empezó realizando la agitación mediante ultrasonidos, pero se rechazó el procedimiento porque se llegaba a romper los cristales elementales.

Una vez lograda la suspensión se depositaba una gota sobre la rejilla portaobjetos y se mantenía la dispersión durante el tiempo que duraba el secado, hasta dejar el sólido en condiciones de ser observado.

### III.3.2.2. Examen microscópico y fotografía de la muestra.

Una vez colocado el portaobjetos en el lugar apropiado del microscopio se hacía una observación del conjunto sobre la pantalla fluorescente a fin de localizar las zonas más representativas.

Localizadas las zonas de interés en cada preparación se realizaban fotografías sobre película o placa indistintamente; el número de fotografías realizado al menos sobre dos preparaciones era diferente, dependiendo de cada muestra. En todo caso se pretendía que proporcionaran un número elevado de partículas aisladas a las que se pudiera aplicar el estudio estadístico de las características del sólido.

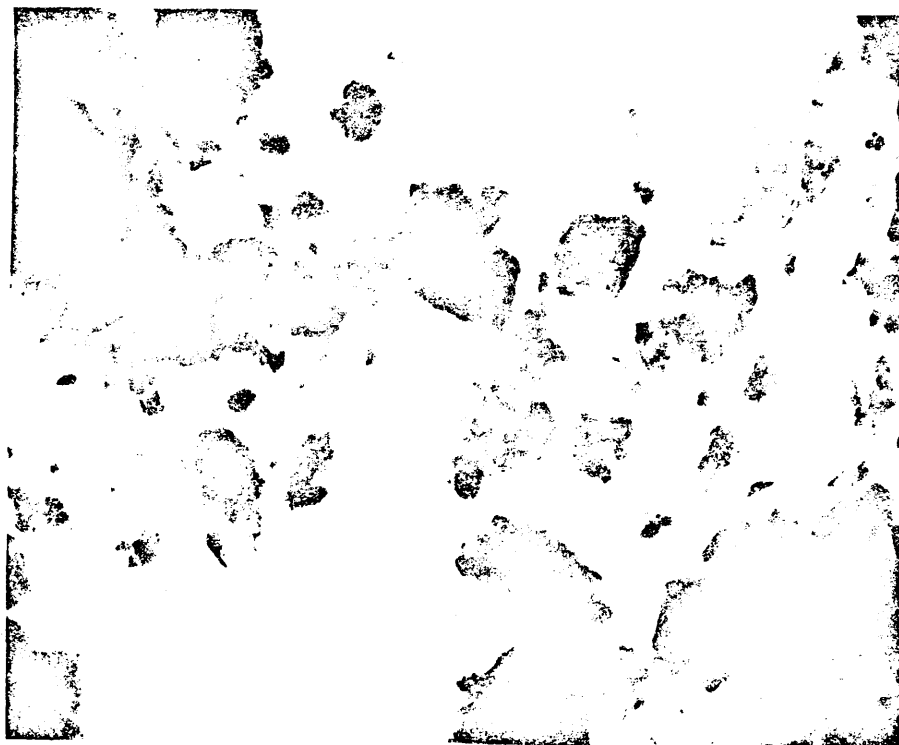
En total se realizaron 119 fotografías estando recogidas las más representativas en la figura 26. En cada hoja se ordenan las microfotografías de las partículas obtenidas al mismo pH pero con distinta temperatura.

### III.3.2.3. Datos experimentales.

Del conjunto de microfotografías realizado se obtienen como características del sólido: la forma, las dimensiones de las partículas individuales y la granulometría del conjunto.

Como ya se ha mencionado, se obtuvieron para cada muestra una serie de microfotografías, en las cuales aparecen  $N$  partículas individuales. Si  $N$  es suficien-

Temperatura - 80°C



Temperatura = 90°C



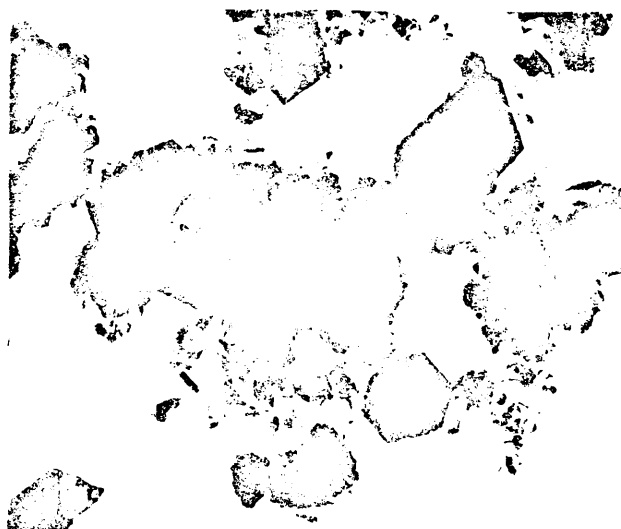
Fig. 26.- Microfotografias de los precipitados obtenidos  
a pH = 5,5



Temperatura = 45°C



Temperatura = 30°C



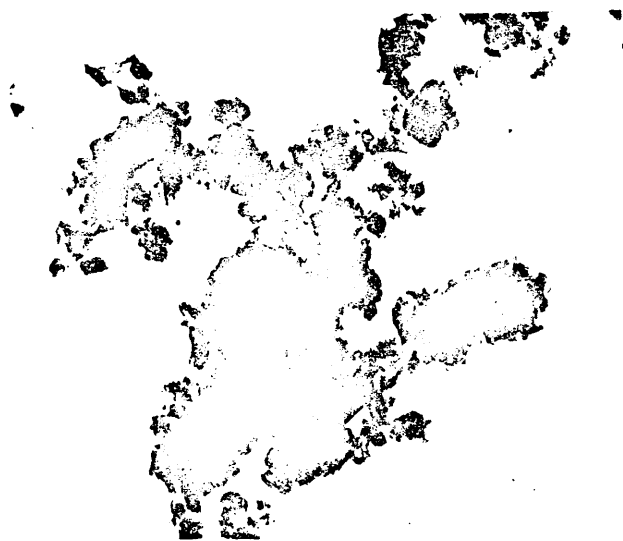
Temperatura = 20°C



Fig. 36 (Cont.).— Microfotografías de los precipitados obtenidos  
a pH = 6



Temperatura = 20°C



Temperatura = 45°C



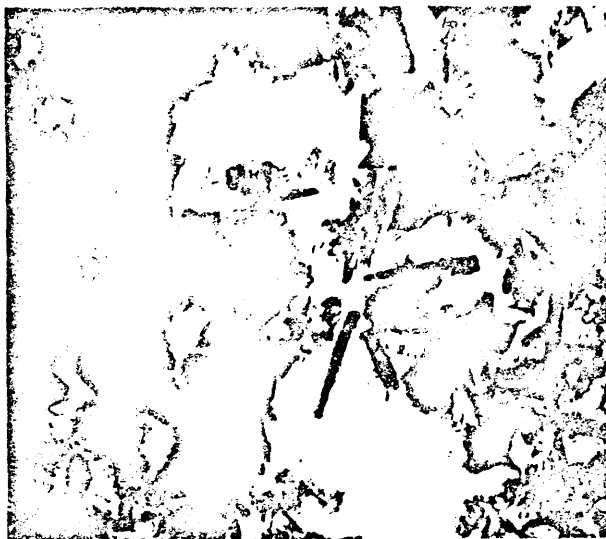
Temperatura = 80°C



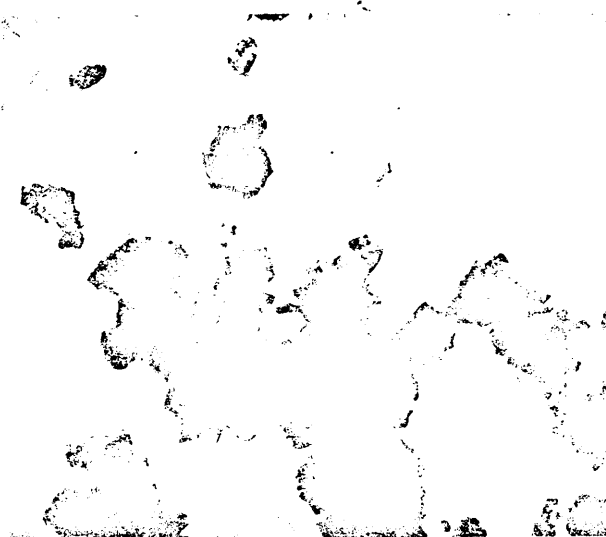
Temperatura = 90°C

Fig. 26 (Cont.).-- Microfotografías de los precipitados obtenidos  
a pH = 7

Temperatura = 20°C



Temperatura = 45°C

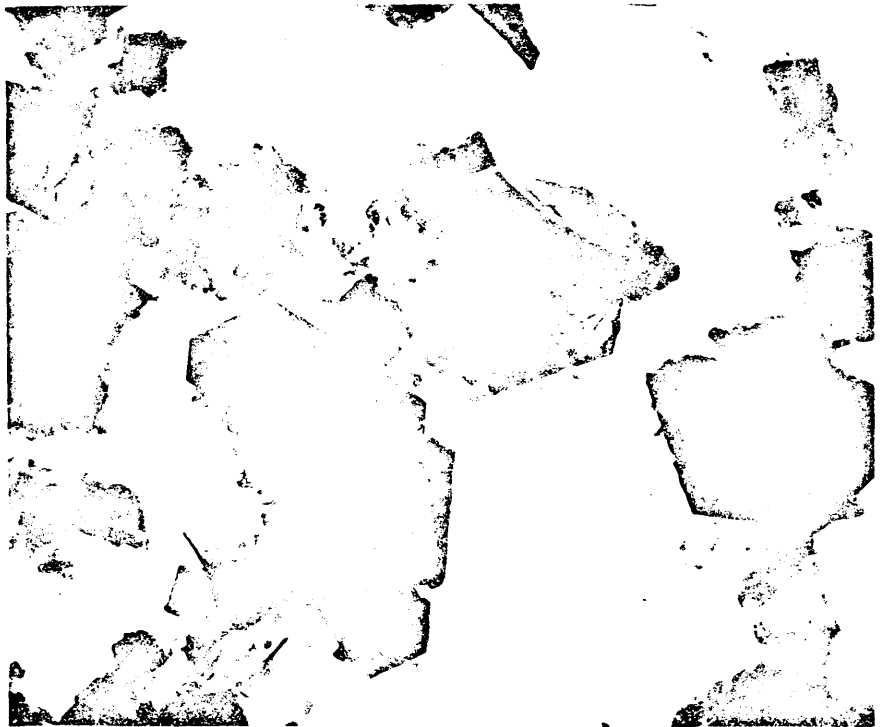


Temperatura = 80°C



Fig. 26 (Cont.).- Microfotografías de los precipitados obtenidos  
a pH = 8

Temperatura = 20°C



Temperatura a 45°C



Fig. 26 (Cont.).- Microfotografia de los precipitados  
obtenidos pH = 9

temente grande podemos representar estadísticamente la curva de reparto de sus granulometrías, y con ello estudiar los parámetros del sólido.

Existen diversos criterios para definir el tamaño de una partícula. El parámetro más generalmente usado es el "diámetro", entendiendo como tal la dimensión lineal más representativa: así el de Martín,  $d_M$ , es el segmento que divide en dos partes de áreas semejantes a la imagen de las partículas; el de Feret,  $d_F$ , se define por la distancia entre dos tangentes trazadas por las superficies opuestas de la partícula en una dirección dada; y, el del área proyectada,  $d_A$ , que resulta de comparar el área proyectada por la partícula con el de una figura geométrica sencilla (37)

Por otra parte, para conocer la dispersión de los tamaños de las partículas de una muestra, se define la desviación típica,  $\sigma$ , cuya estimación se realiza a través de la fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum n(d-d_{ma})^2}{\sum n}}$$

en la que  $n$  es el número de partículas de diámetro  $d$  y  $d_{ma}$  es el diámetro medio aritmético de las  $N$  partículas de la muestra:

$$d_{ma} = \frac{\sum nd}{\sum n}$$

De la representación de los porcentajes de partículas frente a los intervalos en los que se encuentran se obtienen las curvas de distribución granulométrica. En cuanto a los parámetros característicos que se pueden deducir de estas curvas tenemos: el diámetro más frecuente,  $d_F$ , que corresponde al máximo de la curva de reparto; el diámetro medio,  $d_m$ , que es el valor que corresponde a la abscisa que divide a la curva en dos partes, cada una con el 50% de las partículas.

Todos estos diámetros definidos serán tanto más iguales cuanto más simétrica sea la curva de distribución. Cuando una curva es asimétrica con respecto a su máximo, el coeficiente de asimetría,  $a$ , se calcula con la expresión:

$$a = \frac{d_{ma} - d_m}{\sigma}$$

En el conjunto de las microfotografías se han medido los diámetros de Martin para las partículas elementales, confeccionandose con ellos la tabla 8, en la que se recogen los porcentajes referidos al número de partículas que tienen diámetros de Martin comprendidos en los intervalos que se especifican.

Para estudiar la forma de las partículas de las diferentes muestras se ha preparado la tabla 9. Se utilizan tres términos: acicular, hexagonal y "en formación"; los dos primeros corresponden a partícu-

Tabla 8. Granulometrías.

Muestra 2

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$							
	0,1 - 0,3	0,3 - 0,5	0,5 - 0,7	0,7 - 0,9	0,9 - 1,1	1,1 - 1,3	1,3 - 1,5	1,5 - 1,7
Hexagonal	2	34	21	19	9	9	5	2

Muestra 4

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$									
	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-1,8	1,8-2,0	2,0-2,2	2,2-2,4
Hexagonal	5	13,5	13,5	8	22	8	5	8	5	5

Muestra 5

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$									
	0,3-0,4	0,4-0,5	0,5-0,6	0,6-0,7	0,7-0,8	0,8-0,9	0,9-1,0	1,0-1,1	1,1-1,2	1,2-1,3
Hexagonal	9	33	7,5	9	7,5	10,5	7	5	2	2

Muestra 6

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$						
		0,050 0,075	0,075 0,100	0,100 0,125	0,125 0,150	0,150 0,175	
Acicular		7,5	42	33	16	1	

Muestra 8

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$						
	0,01-0,1	0,1 - 0,2	0,2 - 0,3	0,3 - 0,4	0,4 - 0,5	0,5 - 0,6	0,6 - 0,7
Acicular	1,5	16	25	23	22	7	6

Muestra 8

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$						
	0,01 - 0,1	0,1 - 0,2	0,2 - 0,3	0,3 - 0,4	0,4 - 0,5	0,5 - 0,6	0,6 - 0,7
Hexagonal	5	10	17	34	22	7	5

Tabla 8. Continuación.

Muestra 9

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$					
	0,05 - 0,10	0,10 - 0,15	0,15 - 0,20	0,20 - 0,25	0,25 - 0,30	0,30 - 0,35
Acicular	1	6	17	56	13	7

Muestra 10

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$							
	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-1,8	1,8-2,0
Acicular	6	21	27	32	9	3	2	2

Muestra 12

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$							
	0,20-0,25	0,25-0,30	0,30-0,35	0,35-0,40	0,40-0,45	0,45-0,50	0,50-0,55	
Acicular	3	10	35	45	3	3	1	

Muestra 13

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$									
	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-1,8	1,8-2,0	2,0-2,2
Hexagonal	2	5	31	17	6	11	8	11	6	3

Muestra 14

Forma	Granulometría en %, $d_M (\mu)$									
	0,8-1,2	1,2-1,6	1,6-2,0	2,0-2,4	2,4-2,8	2,8-3,2	3,2-3,6	3,6-4,0	4,0-4,4	4,4-4,8
Acicular	14	15	25	13	7	7	7	7	3	2



Tabla 9. Forma de las partículas.

Condiciones de obtención		Forma de las partículas
pH	T°C	
5,5	80	En formación
5,5	90	Hexagonal
6,0	45	En formación
6,0	80	Hexagonal
6,0	90	Hexagonal
7,0	20	Acicular
7,0	45	En formación
7,0	80	Acicular-Hexagonal
7,0	90	Acicular
8,0	20	Acicular
8,0	45	En formación
8,0	80	Acicular
9,0	20	Hexagonal
9,0	45	Acicular

las cristalinas bien definidas, y el término "en formación" se aplica a aquellas muestras que no presentan cristalinidad apreciable y, por tanto, no se pueden medir parámetros característicos.

#### III.3.2.4. Discusión de resultados.

##### III.3.2.4.1. Forma.

Los resultados obtenidos para estudiar la forma de las partículas se pueden analizar globalmente mediante el diagrama de la figura 27, en el que se representan las formas de las partículas en función de sus condiciones de obtención. En esta figura puede apreciarse en general que con el aumento de la temperatura se consiguen muestras más cristalinas, siendo de forma hexagonal a pH bajos, y acicular a pH altos.

##### III.3.2.4.2. Granulometría.

Las gráficas de distribución de frecuencias, así como sus histogramas, se han realizado con los datos de la tabla 8. Al estudiar la figura 28, se observa que los productos obtenidos a pH= 7 son los que tienen distribuciones granulométricas menos dispersas, y generalmente poseen tamaños de partícula inferiores a  $0,7\mu$ .

Para completar los datos anteriores se ha realizado la tabla 10 en la que además de la forma y diámetro medio aritmético, se han introducido la desvia-

9	Hexagonal	Acicular		
	Acicular	En formación	Acicular	
	Acicular	En formación	Acicular Hexagonal	Acicular
7				
6				
5,5				

20                      45                      80                      90  
 Temperatura °C

Fig. 27. Relación entre las formas de las partículas y las condiciones de obtención.

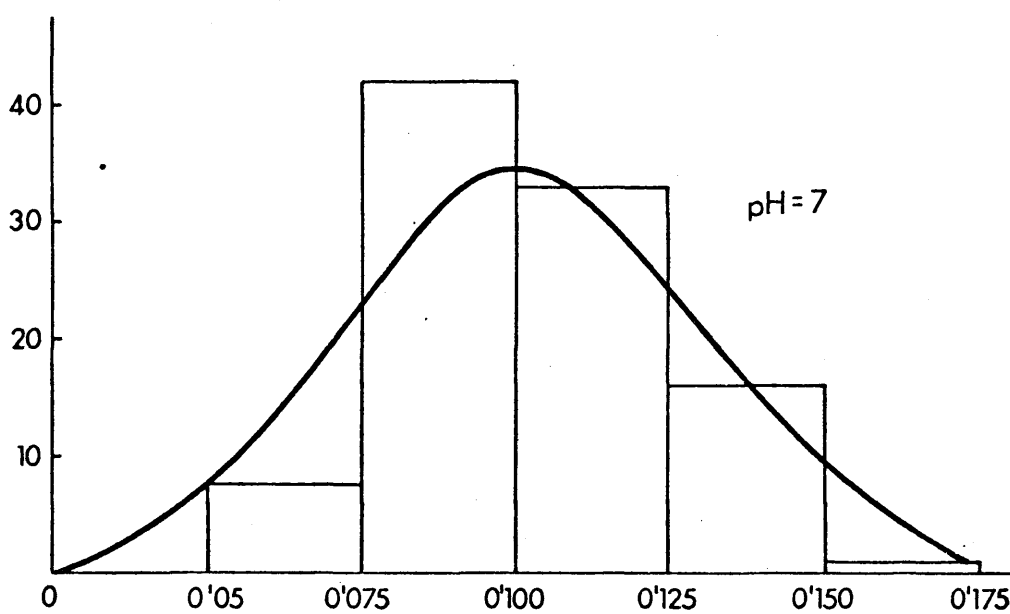
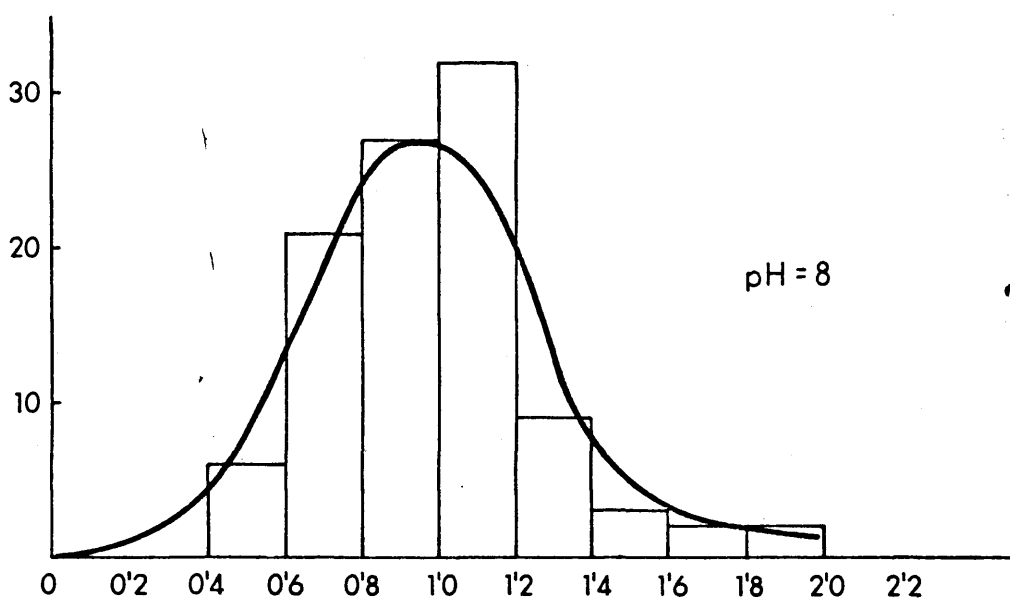
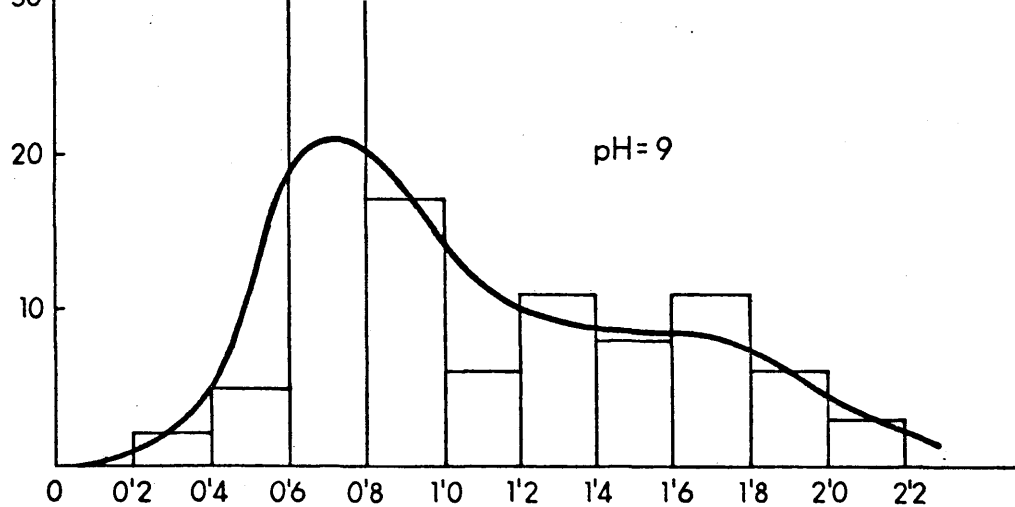


FIG. 28.- Distribución granulométrica de los productos obtenidos a  $T=20^{\circ}\text{C}$

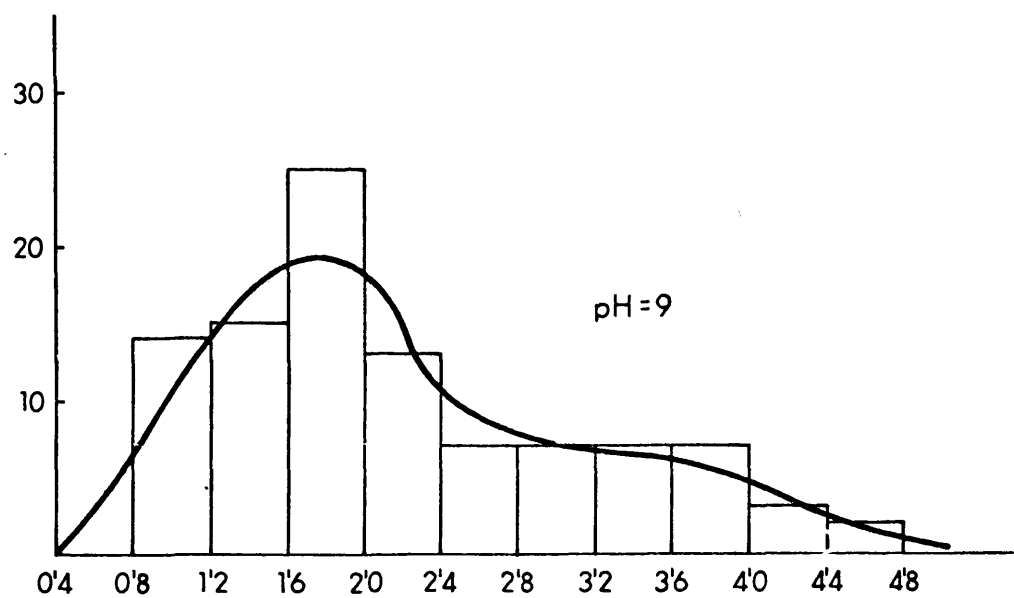


FIG. 28(Cont.).- Distribución granulométrica de los productos obtenidos a  $T=45^{\circ}\text{C}$

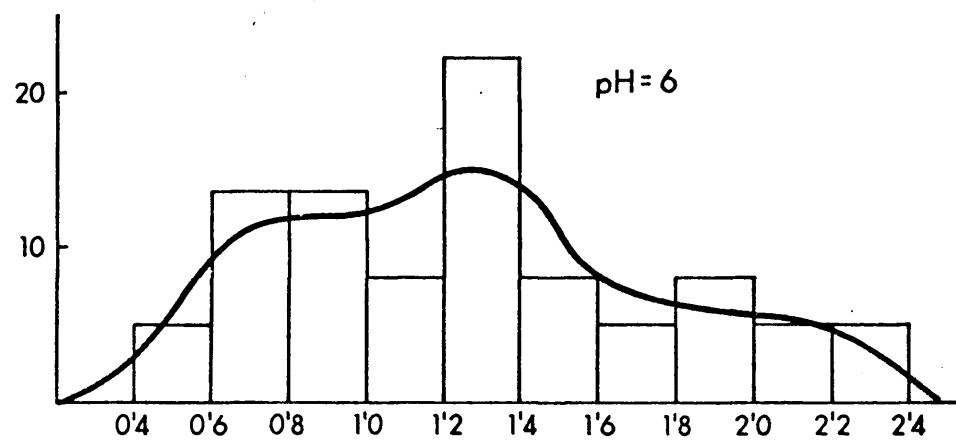
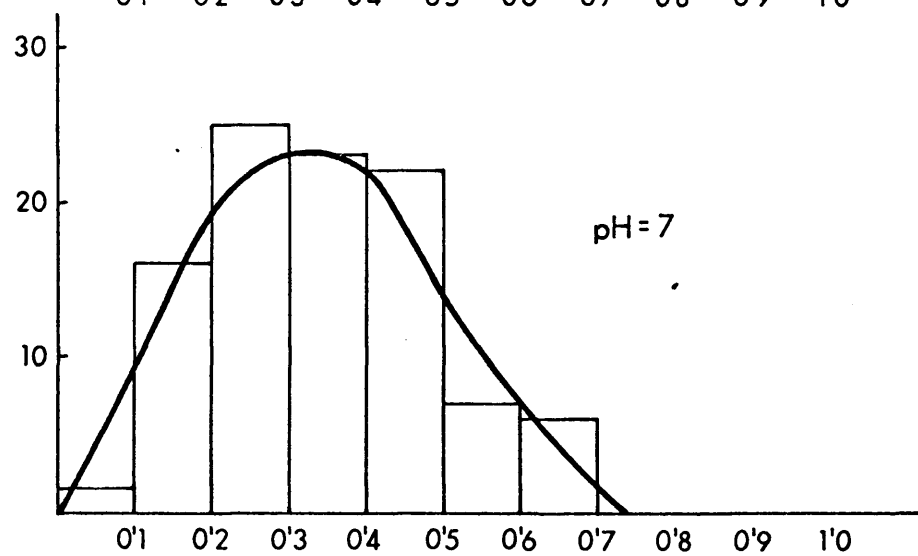
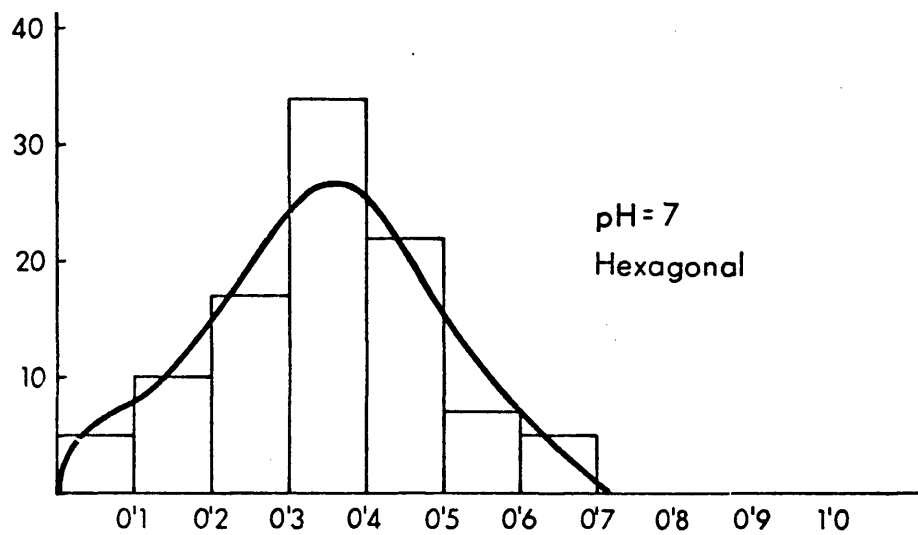
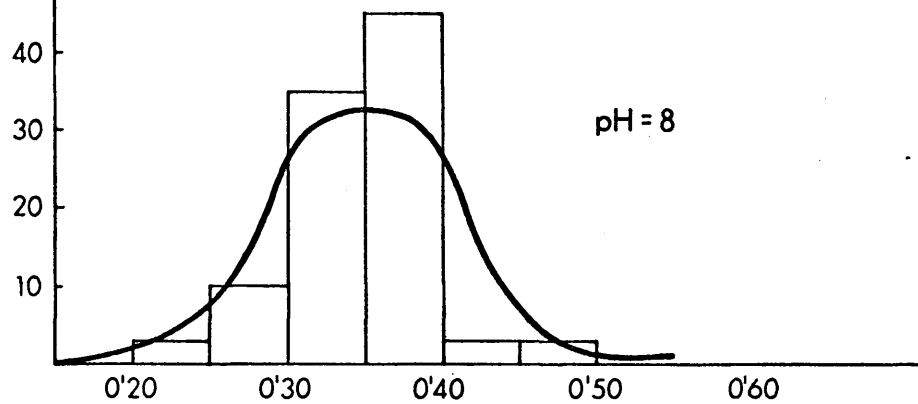


FIG. 28(Cont.).- Distribución granulométrica de los productos obtenidos a  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

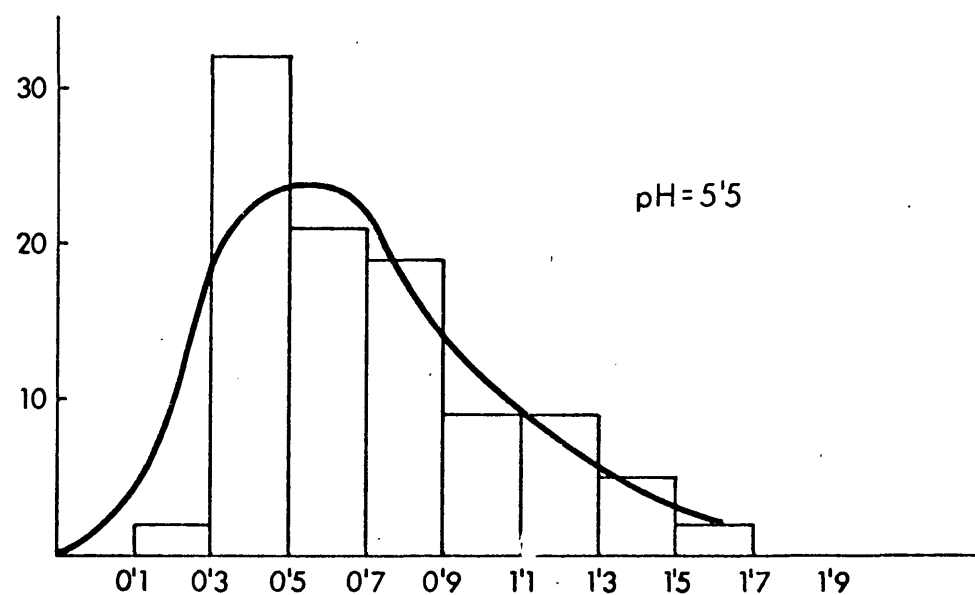
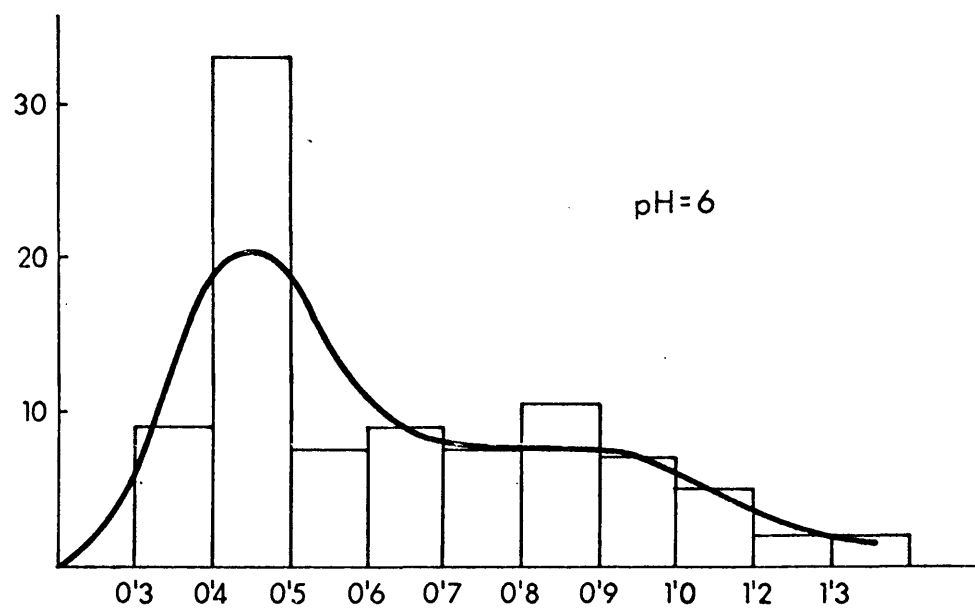
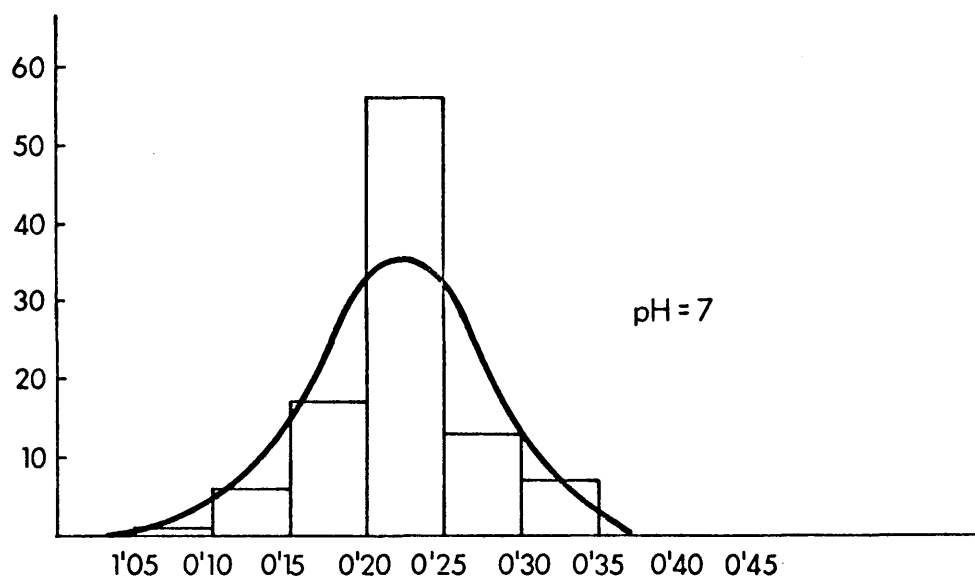


FIG. 28(Cont.)- Distribución granulométrica de los productos obtenidos a  $T=90^{\circ}\text{C}$

Tabla 10. Parámetros característicos de las diferentes muestras.

Sigla	Forma	dma ( $\mu$ )	$\sigma$ ( $\mu$ )	dm( $\mu$ )	df( $\mu$ )	a
2	Hexagonal	0,707	0,342	0,62	0,56	0,254
4	Hexagonal	1,354	0,562	1,24	1,30	0,096
5	Hexagonal	0,727	0,361	0,55	0,45	0,489
6	Acicular	0,098	0,020	0,10	0,10	0,095
8	Acicular	0,334	0,020	0,34	0,33	0,200
8	Hexagonal	0,335	0,141	0,35	0,35	0,106
9	Acicular	0,216	0,067	0,22	0,22	0,059
10	Acicular	0,985	0,279	0,95	0,95	0,125
12	Acicular	0,344	0,047	0,35	0,35	0,127
13	Hexagonal	1,146	0,503	0,94	0,70	0,410
14	Acicular	2,127	0,950	1,92	1,80	0,217



ción típica  $\sigma$ , el diámetro más frecuente  $d_F$ , el diámetro medio y el coeficiente de asimetría  $a$ .

De acuerdo con lo expuesto puede resumirse que:

1º.- Que los precipitados obtenidos a pH=7 son los que poseen menor tamaño de partícula.

2º.- Que las distribuciones granulométricas de los precipitados obtenidos a pH= 7 son las menos dispersas.

### III.3.3. Morfología interna.

El fin perseguido en esta parte del trabajo fué la determinación de la estructura y cristalinidad de cada uno de nuestros precipitados.

Para obtener los diagramas de difracción de rayos X se empleó un aparato Philips instalado en el Instituto de Química Inorgánica del C.S.I.C., modelo PW-1010 de 1 KW, el cual posee un buen sistema de rectificación y estabilización de la corriente.

#### III.3.3.1. Preparación de la muestra.

La muestra a analizar debe tener un tamaño de partícula comprendido entre 1 y  $50 \mu$ . Evidentemente, los tamaños de las partículas de nuestros precipitados son los ideales para la difracción de rayos X.

La preparación consiste en colocar el pro-

ducto homogéneo en el portamuestras para que mas tarde, sea analizado en el difractómetro.

### III.3.3.2. Condiciones de operación.

Para fijar las condiciones de operación se realizaron una serie de ensayos previos, en consecuencia se eligieron para nuestros experimentos las siguientes:

Radiación	K $\alpha$ -Cu
Filtro	Ni
KV	40
mA	20
Velocidad Gonio.	2°/min.
Cte. Tiempo	2

### III.3.3.3. Datos experimentales.

Los difractogramas se realizaron sobre los catorce precipitados obtenidos según se ha descrito en el apartado III.1. En cada caso se realizaron los correspondientes a la muestra húmeda y a la muestra seca a 100° C.

La intensidad difractada por cada una de las muestras fué recogida por un contador y registrada gráficamente. De la lectura de los difractogramas se obtienen los datos recogidos en las tablas 11 y 12, en las que se indican las intensidades relativas que sirven para identificar las estructuras de posibles mezclas de especies químicas.

Tabla 11. Datos experimentales de los ensayos de difracción de Rayos X. Producto húmedo.

Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3	
d(A)	I / I <sub>o</sub>	d(A)	I / I <sub>o</sub>	d(A)	I / I <sub>o</sub>
7,97	79	7,97	100	7,97	100
5,40	25	4,04	10	5,37	27
3,96	32	3,95	21	4,02	31
3,61	25	3,60	10	3,95	31
3,17	37	3,18	4	3,59	27
2,94	39	2,95	8	3,16	48
2,89	36	2,89	19	2,94	51
2,73	82	2,73	10	2,73	93
2,68	100	2,67	13	2,67	94
2,37	50	2,60	16	2,37	44
2,07	11	2,47	1	2,01	31
2,02	30	2,37	9	1,77	17
1,77	14	2,02	10	1,69	17
1,69	20	1,69	8	1,58	43
1,58	39	1,58	5	1,55	24
1,55	20	1,51	8		
1,51	14				

Tabla 11.- Continuación.

Muestra 4

d(A)	I / I <sub>o</sub>
7,97	100
5,37	12
4,02	14
3,95	18
3,60	14
3,16	20
2,94	20
2,81	20
2,73	45
2,67	4
2,60	18
2,48	8
2,37	24
2,02	14
1,69	12
1,58	24
1,55	8
1,51	10

Muestra 5

d(A)	I / I <sub>o</sub>
7,97	100
5,34	7
3,95	17
3,59	12
3,16	14
2,94	15
2,88	17
2,83	9
2,73	42
2,67	43
2,61	20
2,48	14
2,38	23
2,01	13
1,78	4
1,69	9
1,58	21
1,54	8
1,51	8
1,38	3

Muestra 6

d(A)	I / I <sub>o</sub>
7,97	83
5,21	12
4,05	25
3,93	58
3,60	25
3,17	35
2,94	97
2,89	58
2,73	90
2,68	100
2,61	32
2,38	45
2,03	25
1,69	32
1,58	51
1,55	19

Tabla 11.- Continuación.

Muestra 7		Muestra 8		Muestra 9	
d(A)	I / I <sub>o</sub>	d(A)	I / I <sub>o</sub>	d(A)	I / I <sub>o</sub>
8,04	69	7,83	100	7,89	50
5,34	16	5,27	18	5,34	7
3,91	22	3,90	25	3,93	11
3,59	13	3,57	18	3,59	7
3,16	50	3,15	54	3,16	11
2,94	38	2,92	36	2,93	11
2,73	100	2,86	27	2,87	13
2,67	63	2,81	36	2,82	61
2,37	27	2,72	100	2,72	30
2,02	16	2,65	68	2,66	30
1,58	50	2,59	45	2,60	61
1,54	22	2,47	41	2,47	100
		2,36	27	2,36	15
		1,57	54	1,91	19
		1,54	23	1,62	28
				1,58	15

Tabla 11.- Continuación.

Muestra 10		Muestra 11		Muestra 12	
d(A)	I / I <sub>0</sub>	d(A)	I / I <sub>0</sub>	d(A)	I / I <sub>0</sub>
7,97	68	7,83	100	7,89	4
5,37	16	3,15	50	2,81	67
4,04	20	2,93	32	2,59	61
3,95	20	2,81	32	2,47	100
3,60	20	2,73	95	1,91	30
3,18	20	2,67	50	1,62	36
2,94	22	2,59	41	1,47	33
2,88	34	2,48	38	1,38	26
2,83	60	1,57	36	1,35	12
2,73	52				
2,68	68				
2,61	66				
2,48	100				
2,37	32				
2,02	20				
1,91	20				
1,69	14				
1,62	28				
1,58	24				
1,55	10				
1,51	12				
1,48	22				
1,38	16				
1,36	10				

Tabla 11.- Continuación.

Muestra 13

d(A)	I / I <sub>o</sub>
7,97	100
5,40	7
4,04	15
3,95	19
3,61	13
3,16	15
2,94	15
2,88	19
2,83	9
2,73	32
2,67	32
2,48	11
2,38	19
2,02	15
1,69	9
1,58	15
1,55	7
1,51	7

Muestra 14

d(A)	I / I <sub>o</sub>
7,89	75
3,16	50
2,83	60
2,73	100
2,61	60
2,49	100
2,11	30
1,91	20
1,62	25
1,58	50
1,48	20
1,38	20
1,36	15

Tabla 12.- Datos experimentales de los ensayos de difracción  
Rayos X. Producto Seco.

Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3	
d(A)	I/I <sub>0</sub>	d(A)	I/I <sub>0</sub>	d(A)	I/I <sub>0</sub>
7,86	100	7,83	100	7,86	92
2,82	45	5,34	22	3,90	23
2,72	55	3,90	13	2,81	77
2,66	64	2,81	50	2,72	61
2,61	39	2,70	43	2,66	69
2,48	55	2,65	50	2,61	54
2,36	26	2,60	41	2,48	100
1,57	26	2,48	68	1,91	15
		2,35	18	1,62	31
		1,91	9	1,57	31
		1,62	14	1,48	23
		1,57	23		
		1,47	14		



Tabla 12.- Continuación.

Muestra 4

d(A)	I/I <sub>o</sub>
7,86	100
5,34	25
2,82	60
2,72	50
2,65	50
2,61	50
2,48	75
2,37	20
1,91	15
1,62	25
1,57	20
1,48	15

Muestra 5

d(A)	I/I <sub>o</sub>
7,86	100
4,00	11
3,91	12
3,59	8
3,14	3
2,82	16
2,71	22
2,65	27
2,60	11
2,48	14
2,35	12
1,57	11

Muestra 6

d(A)	I/I <sub>o</sub>
7,97	58
5,34	31
2,84	69
2,73	38
2,67	38
2,62	54
2,48	100
1,92	15
1,63	23
1,57	15
1,48	23
1,38	15

Tabla 12.- Continuación.

Muestra 7

d(A)	I/I <sub>o</sub>
7,86	100
4,02	20
3,16	13
2,81	67
2,73	67
2,66	67
2,59	60
2,47	93
2,37	27
1,91	13
1,62	27
1,47	13
1,38	13
1,35	10

Muestra 8

d(A)	I/I <sub>o</sub>
7,89	100
5,34	8
4,03	17
3,99	17
3,16	11
2,81	58
2,72	58
2,66	55
2,60	55
2,47	86
2,37	19
1,91	16
1,62	25
1,47	17

Muestra 9

d(A)	I/I <sub>o</sub>
7,86	18
5,34	7
2,82	61
2,71	10
2,66	12
2,61	56
2,48	100
1,91	22
1,62	32
1,48	27
1,38	21
1,36	10

Tabla 12.- Continuación.

Muestra 10

d(A)	I/I <sub>0</sub>
7,83	14
5,34	20
2,81	70
2,61	54
2,48	100
1,91	21
1,62	33
1,47	26
1,38	21

Muestra 11

d(A)	I/I <sub>0</sub>
7,83	41
5,34	9
2,82	69
2,73	25
2,61	59
2,47	100
1,91	22
1,62	34
1,47	25

Muestra 12

d(A)	I/I <sub>0</sub>
2,82	72
2,61	66
2,48	100
1,91	28
1,62	38
1,48	33

Tabla 12.- Continuación.

Muestra 13

d(A)	I/I <sub>0</sub>
7,86	100
5,34	37
3,60	12
2,82	75
2,72	50
2,66	56
2,61	56
2,48	87
2,36	18
1,91	12
1,63	25
1,48	19

Muestra 14

d(A)	I/I <sub>0</sub>
7,83	32
2,82	74
2,73	21
2,61	53
2,48	100
1,91	16
1,63	32
1,48	21

### III.3.3.4. Discusión de resultados.

El estudio de los roentgenogramas obtenidos pone de manifiesto que en las estructuras de nuestros precipitados se distinguen las líneas características de dos productos perfectamente identificados: hidroxiclорuro de cinc 4:1 y óxido de cinc.

El hidroxiclорuro de cinc 4:1,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es una hidroxisal que puede considerarse formada por capas alternas de hidróxido y de sal. Su red cristalina ha sido estudiada por Nowacki y Silverman (29).

La estructura del óxido de cinc es de simetría hexagonal, cada átomo de cinc presenta coordinación tetraédrica respecto a los de oxígeno, e igualmente estos respecto a los átomos metálicos.

Con el fin de interpretar los diagramas de polvo, se comparan los datos obtenidos con los de los compuestos puros, cuya intensidad relativa respecto a la máxima en función de los espaciados se recogen en la tabla 13 (38,39).

En el estudio de los diagramas de difracción de rayos X se han identificado las estructuras de cada muestra; en la tabla 14 se recogen las correspondientes a los sólidos sin secar. Para relacionar las estructuras de las muestras húmedas con las condiciones de obtención se ha representado la figura 29; se observa que los compuestos de estructura hidroxiclорuro de cinc se obtuvieron a pH bajos ó temperaturas bajas mientras que a pH altos, o bien temperaturas elevadas, los precipitados es-

Tabla 13.- Características de difracción de rayos X de los componentes puros.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$

d(A)	I / I <sub>0</sub>
7,87	100
5,35	21
4,02	21
3,94	8
3,58	23
3,17	37
2,94	31
2,88	25
2,72	53
2,67	67
2,60	21
2,49	3
2,37	37
2,07	7
2,01	9
1,77	13
1,70	13
1,66	3
1,55	15
1,52	14
1,50	8

ZnO

d(A)	I / I <sub>0</sub>
2,81	71
2,60	56
2,47	100
1,91	29
1,62	40
1,47	35
1,37	28
1,35	14
1,09	10
1,04	10
0,90	12

Tabla 14.- Mezclas de los diferentes compuestos que forman cada muestra. Productos húmedos.

Número de precipitado	pH	Tº C	Estructura
1	5,5	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
2	5,5	90	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
3	6,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
4	6,0	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
5	6,0	90	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
6	7,0	20	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
7	7,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
8	7,0	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
9	7,0	90	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
10	8,0	20	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
11	8,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
12	8,0	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
13	9,0	20	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
14	9,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$

pH

9	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO		
8	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO	
7	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO
6		$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$ ZnO
5,5			$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$	$\text{ZnCl}_2$ 4Zn(OH) $_2$

20

45

80

90

Temperatura ° C

Fig. 29.- Composición de los precipitados en función de las condiciones de obtención.



taban formados por hidroxiclорuro de cinc y óxido de cinc.

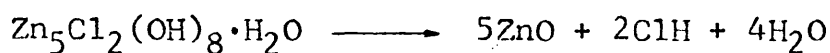
Esto hace pensar que inicialmente el precipitado que se forma es la hidroxisal de cinc pero si las condiciones en que se mantiene la suspensión son lo suficientemente enérgicas, el hidroxiclорuro de cinc evoluciona hacia la forma de óxido obteniéndose una mezcla de ambas estructuras.

Por otra parte, a partir de los datos recogidos en la discusión de la composición química (pg.141) se han calculado los porcentajes aproximados de hidroxiclорuro de cinc, cuyos valores se recogen en la tabla 15.

Utilizando los valores de esta tabla se ha confeccionado la figura 30. En ella se ve, que efectivamente, para la misma temperatura disminuye la proporción de hidroxiclорuro con el aumento del pH, y esta disminución es mayor cuanto más alta es la temperatura.

En consecuencia, se puede establecer que para obtener precipitados con alto contenido en óxido de cinc es necesario trabajar a altas temperaturas.

En la tabla 16 se agrupan las estructuras de los precipitados secos a 100 ° C. Se observa que en todos los sólidos aparecen las fases: hidroxiclорuro de cinc y óxido de cinc, excepto para la muestra 12 (pH = 8, T= 80°C), en la que solamente se aprecia la estructura del óxido de cinc. Con esto puede asegurarse que ya a 100° C existe descomposición térmica del hidroxiclорuro de cinc, descomposición que podemos admitir transcurre de acuerdo con la reacción (40):



pH	Temperatura ° C			
	20	45	80	90
5,5			71	80
6,0		74	76	72
7,0	76	68	72	44
8,0	72	59	3	
9,0	72	45		

Tabla 15.- Porcentajes calculados de hidroxidocloruro de cinc en las distintas muestras.

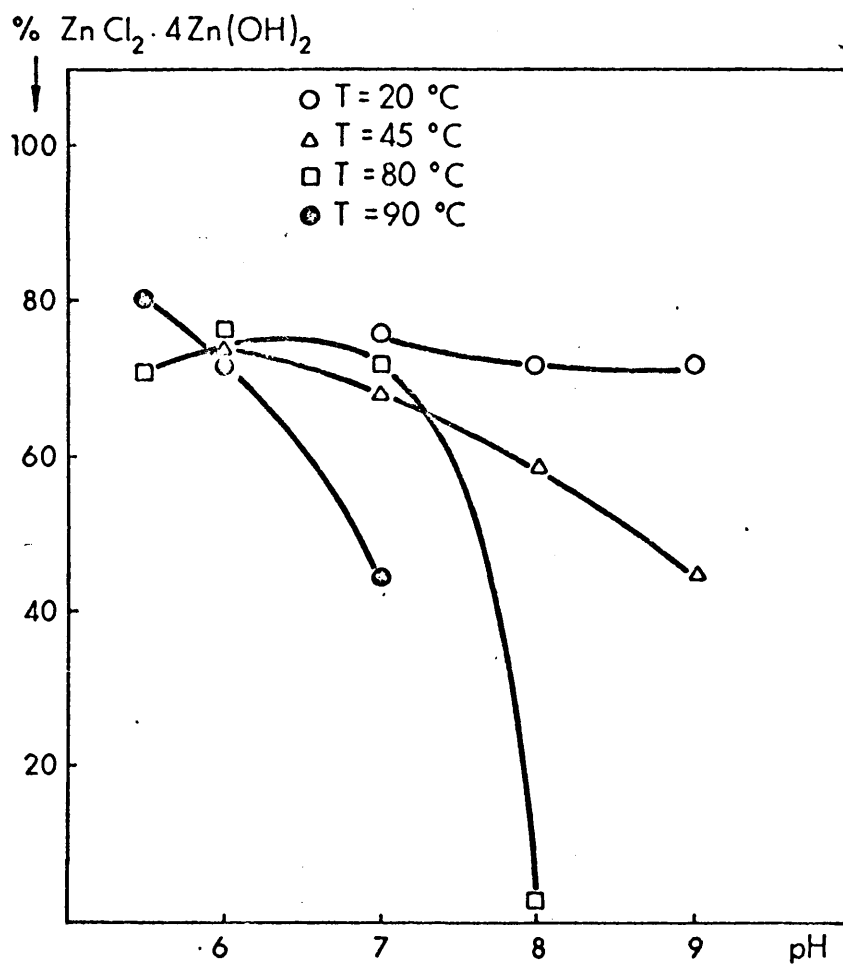


FIG. 30.- Representación de los % de hidroxiclورو frente al pH.

Tabla 16.- Mezclas de los diferentes compuestos que forman cada muestra. Productos secos a 100° C.

pH	T°C	Estructura
5,5	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
5,5	90	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
6,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
6,0	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
6,0	90	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
7,0	20	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
7,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
7,0	80	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
7,0	90	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
8,0	20	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
8,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
8,0	80	$\text{ZnO}$
9,0	20	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$
9,0	45	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$

### III.3.4. Comportamiento térmico.

Con el fin de conseguir la máxima información sobre las características de los precipitados se estudió su comportamiento térmico. El estudio tuvo el doble objeto de conocer la demolición térmica de los productos y la estructura de los compuestos intermedios; por ello, los tratamientos térmicos experimentales han sido de dos tipos: termogravimétricos y mediante horno de mufla.

Para conocer la demolición térmica de los productos de cada una de las muestras obtenidas se realizó un termograma. Para evitar en lo posible falta de homogeneidad en la distribución de la temperatura se pulverizó la muestra mediante un pequeño mortero de ágata. En todos los casos se realizó la descomposición térmica en corriente de aire.

Para completar los datos anteriores y estudiar tanto la variación de estructuras como la de los contenidos en cloro de las muestras calcinadas se realizó un segundo tratamiento térmico que consistió en mantener las muestras en pequeños crisoles en el interior de un horno de mufla a temperaturas fijadas de antemano por el estudio de los termogramas. Se buscó que cada muestra alcanzase peso constante tomando entonces una parte de ella para realizar los análisis de difracción de rayos X y de cloruros.

#### III.3.4.1. Procedimiento operatorio.

Las muestras empleadas fueron los precipitados obtenidos como se ha indicado en III.1.

El aparato empleado para hacer los termogramas fué una termobalanza "Testut" de registro gráfico. La temperatura a la que podía llegar el horno del aparato era de 1000° C, y los termopares utilizados fueron de cromo-alumel.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno Heron, modelo A.I., con ajuste automático de temperaturas hasta 1600° C, termopares de platino-rhodio y resistencia con diez barras de carburundum.

Los difractogramas se obtuvieron en el aparato descrito en III.3.3. Se empleó la radiación Cu-K $\alpha$ , con filtro de níquel, de 40 KV y 20 mA. En todos los casos se trabajó a temperatura ambiente; con una velocidad del goniómetro de 2°/min., y constante de tiempo, 2 segundos.

Por último, para estudiar la influencia que pudiera tener la demolición térmica sobre los contenidos en ión cloruro de los precipitados, se realizaron una serie de análisis siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III,3.1.

#### III.3.4.2. Datos experimentales.

En la figura 31 se representan las gráficas termogravimétricas obtenidas con cada uno de los precipitados.

Durante los tratamientos en horno de mufla las muestras se mantuvieron a las temperaturas y tiempos que se indican en la tabla 17. En esta misma tabla se

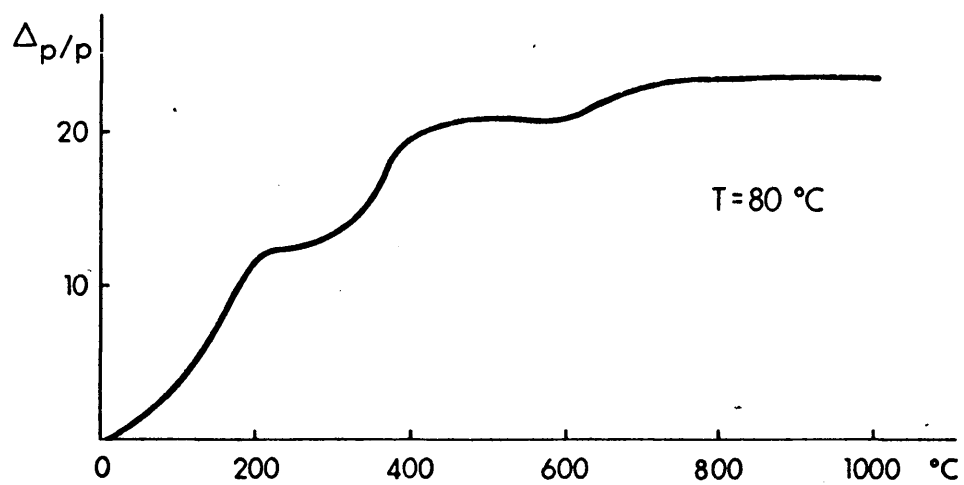
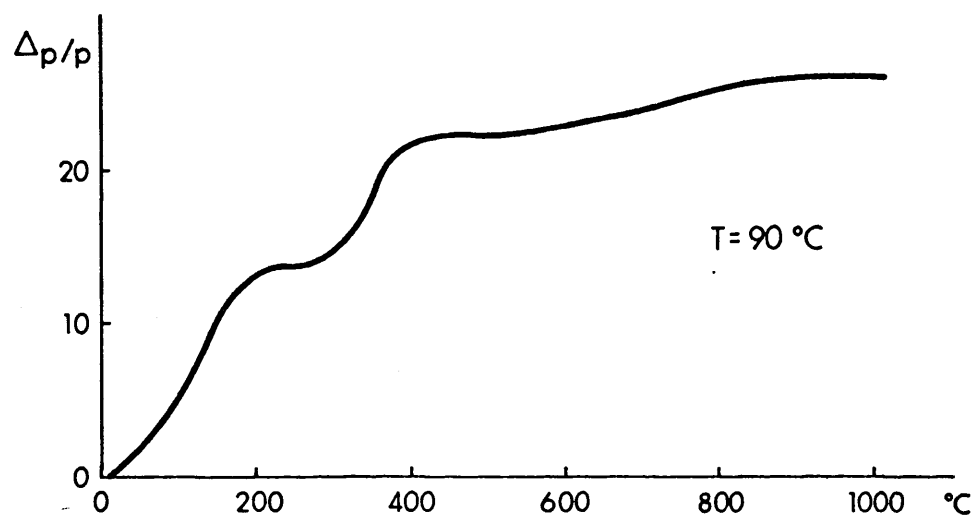


FIG. 31.- Termogramas de las muestras obtenidas a  $\text{pH}=5.5$

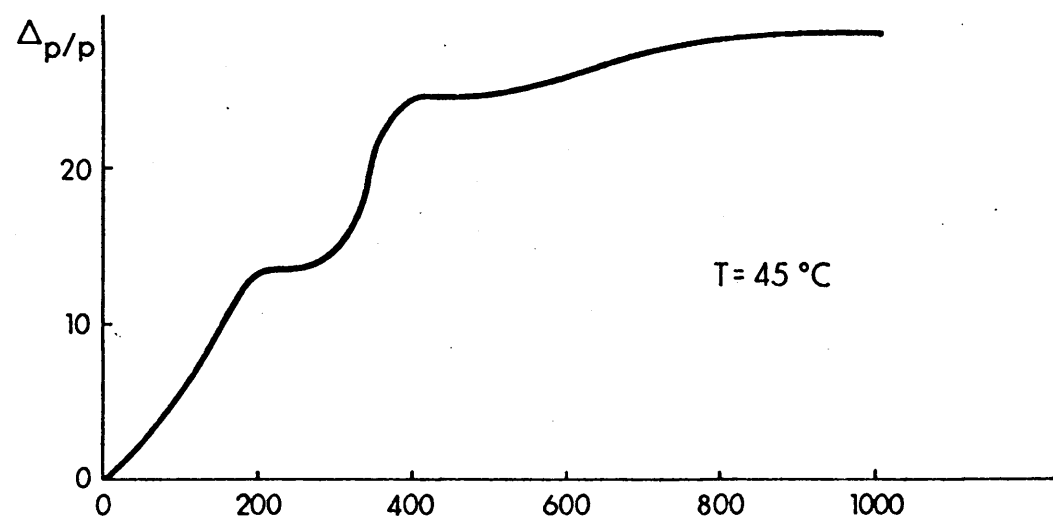
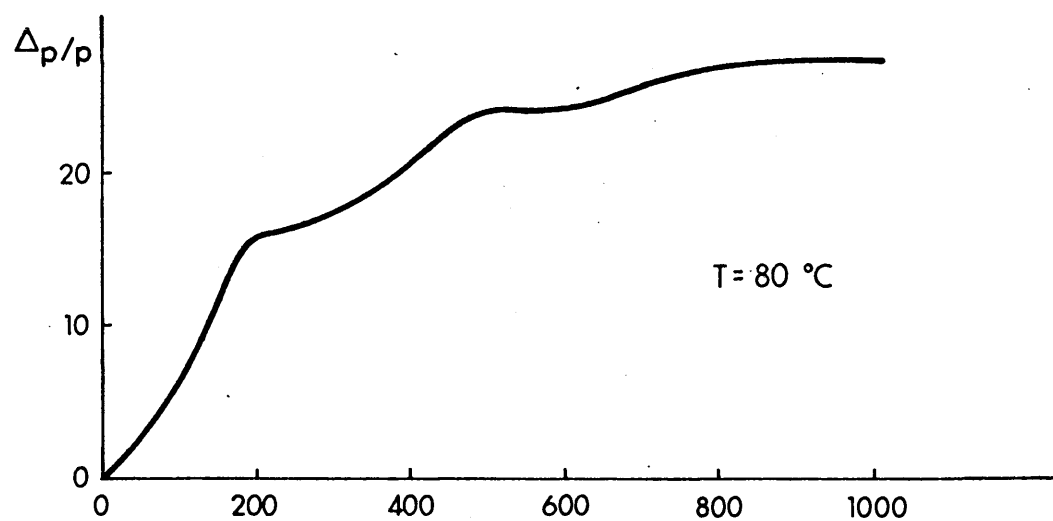
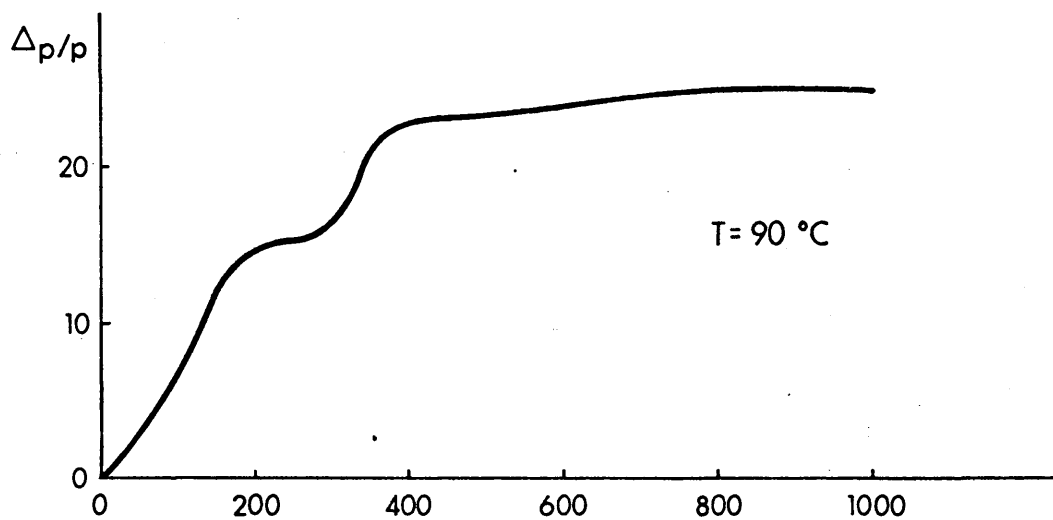


FIG. 31(Cont.)- Termogramas de las muestras obtenidas a pH=6



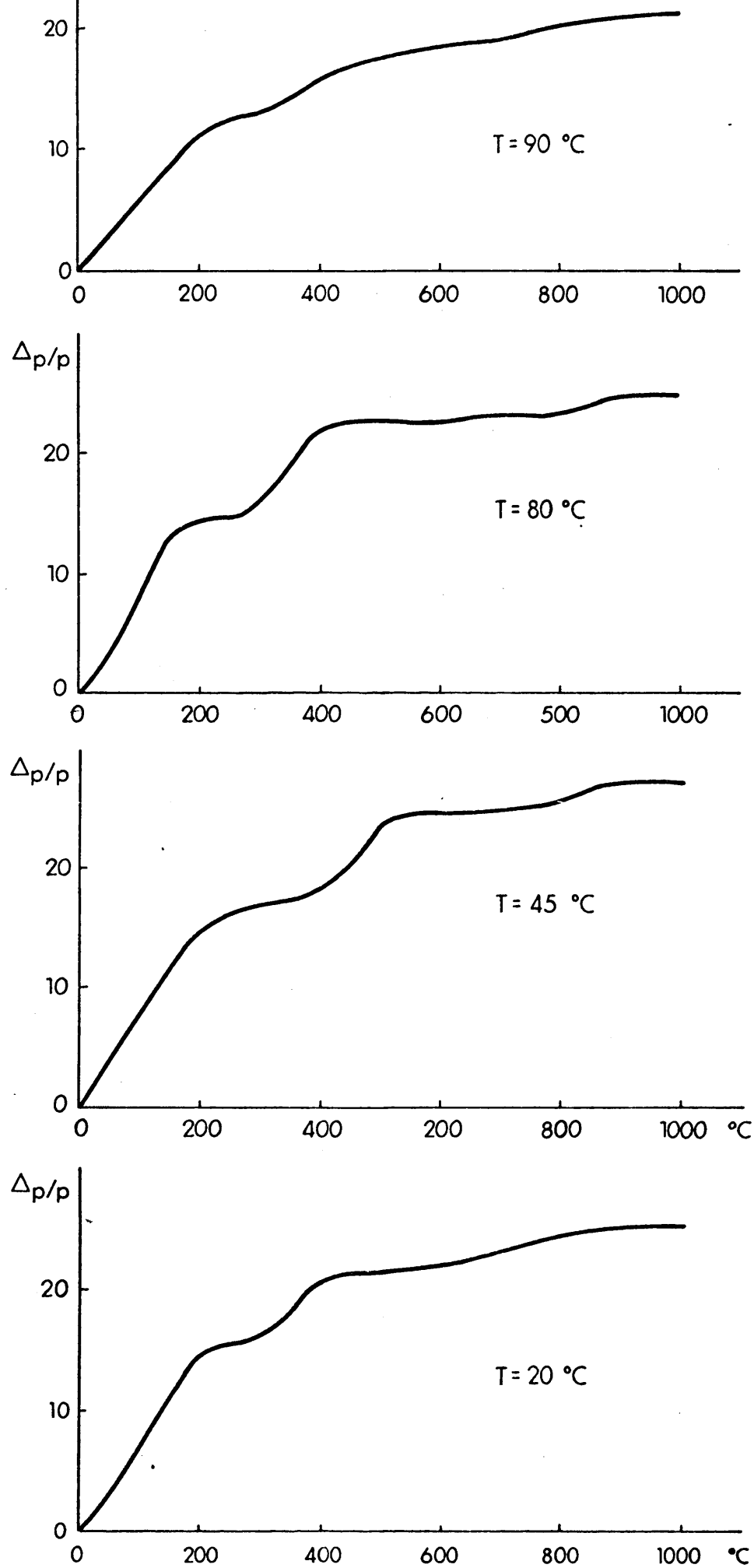


FIG. 31 Cont. .- Termo ramas de las muestras obtenidas a H = 7

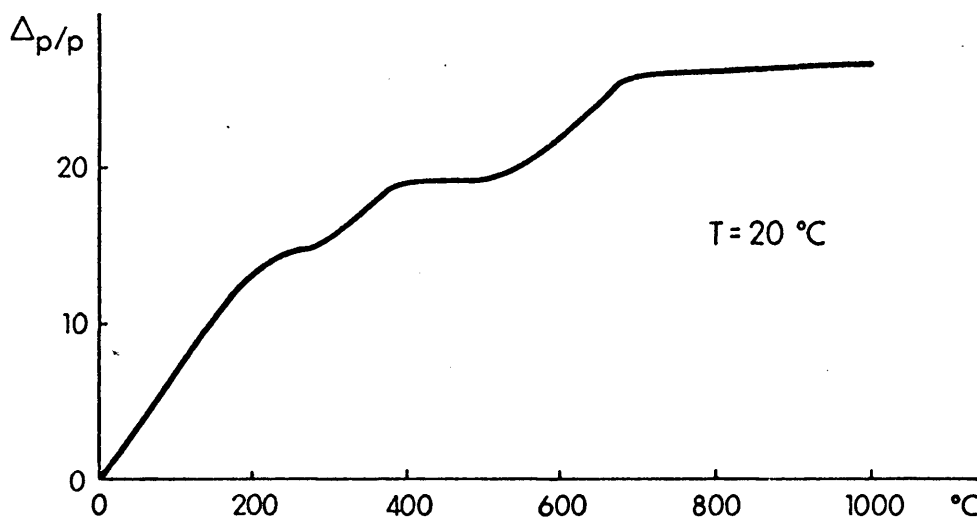
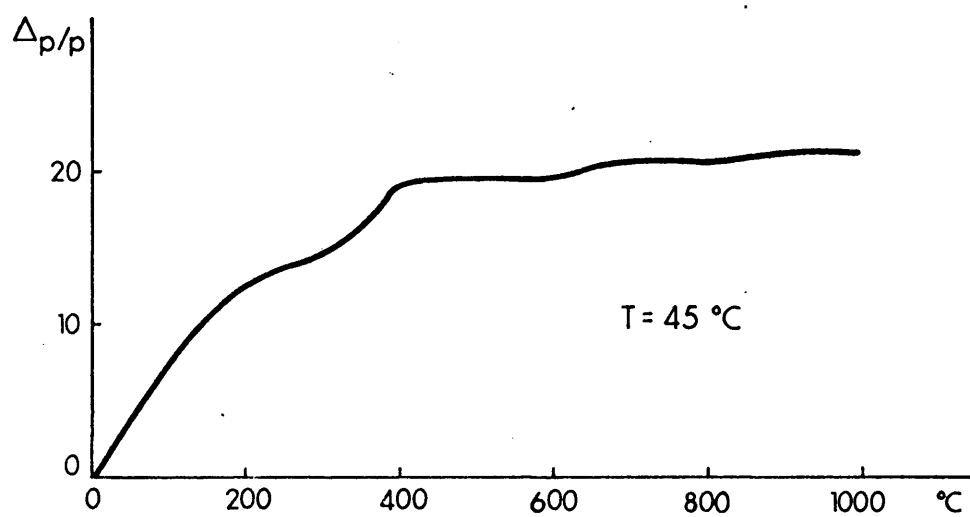
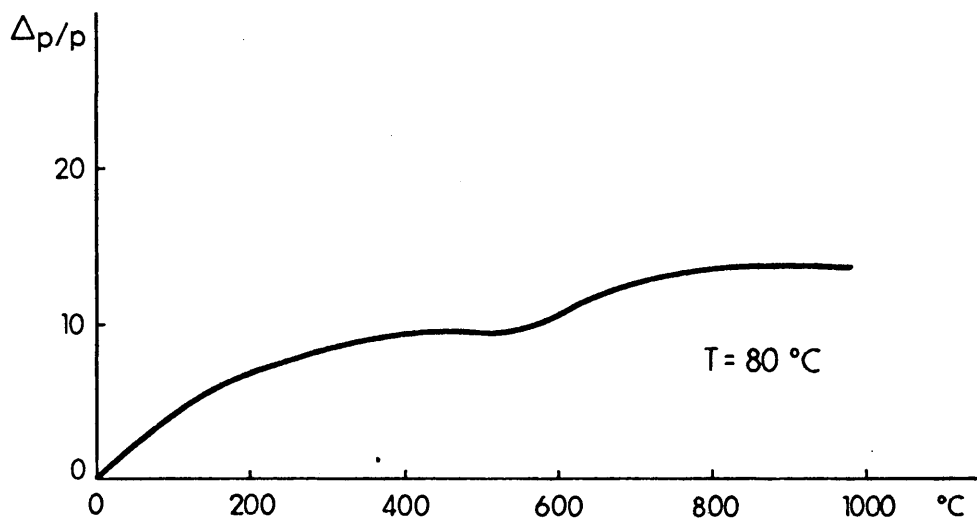


FIG. 31(Cont.).- Termogramas de las muestras obtenidas a  $\text{pH} = 8$

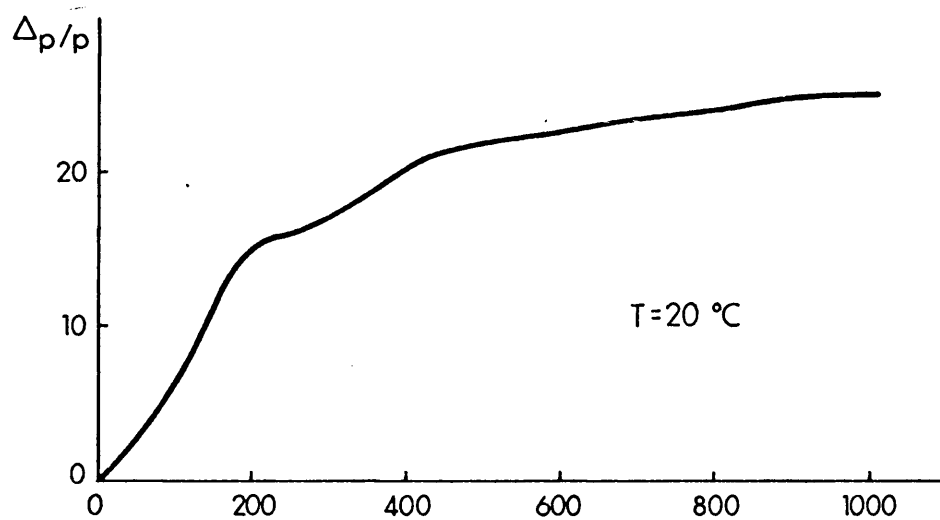
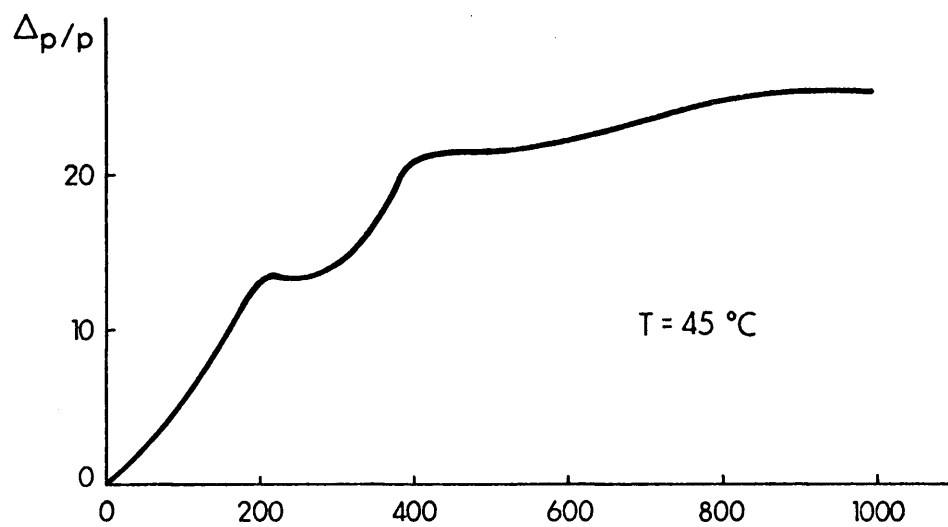


FIG. 31(Cont.).- Termogramas de las muestras obtenidas a  $\text{pH} = 9$

Tabla 17.- Descomposición térmica en horno de mufla.

Muestra	Calentada	Fase identificada
1	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
2	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
3	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
4	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
5	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$

$S_1 = \text{ZnO}$

$S_2 = \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$

\* = trazas

Tabla 17.- Continuación.

Muestra	Calentada	Fase identificada
6	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
7	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
8	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
9	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
10	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$

$S_1 = \text{ZnO}$

$S_2 = \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$

\* = trazas

Tabla 17.- Continuación.

Muestra	Calentada	Fase identificada
11	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
12	23 h. a 100 °C	$S_1$
	64 h. a 200 °C	$S_1$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
13	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$
14	23 h. a 100 °C	$S_1 + S_2$
	64 h. a 200 °C	$S_1 + S_2^*$
	23 h. a 400 °C	$S_1$
	48 h. a 600 °C	$S_1$
	6 h. a 800 °C	$S_1$

$S_1 = \text{ZnO}$

$S_2 = \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$

\* = trazas

agrupan las fases identificadas por difracción de rayos X, en los productos resultantes.

La tabla 18 reúne los resultados de los análisis de cloruros, que se realizaron en muestras sometidas a los tratamientos térmicos que también se indican en la misma tabla.

#### III.3.4.3. Discusión de resultados.

En el estudio de los distintos ensayos termogravimétricos podemos observar, fig. 31, que en general, los termogramas que se obtienen presentan tres pérdidas de peso. La primera acaba alrededor de los 250° C y corresponde a la humedad y agua de hidratación, así como también a parte del agua de cristalización que empieza a desprenderse cerca de esa temperatura. Entre 250° y 500° C hay una segunda pérdida que corresponde al resto del agua de cristalización y ClH que se volatiliza. Por último, por encima de los 500° C se elimina el resto de ClH que pudiera quedar retenido.

La pérdida de peso entre 250° y 500° C debe corresponder a la total descomposición del  $\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pues a 400° C los espaciados característicos del hidroxiclорuro de cinc 4:1 (7,87; 3,17; 2,94; 2,72; 2,67 Å) ya no fueron apreciados y únicamente pudieron distinguirse las reflexiones características del óxido de cinc.

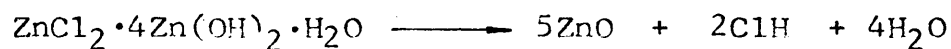
Comparando los diferentes termogramas con los contenidos en hidroxiclорuro de cinc 4:1 dados por la tabla 15, se observa que, aquellos precipitados con mayor

Tabla 18.- Análisis de cloruros en las muestras calcinadas. (% en Cl)

Muestra	100°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
1	9,54	9,83	1,35	0,34	0,05	0,00
2	10,74	11,09	4,65	0,30	0,05	0,00
3	9,90	10,91	2,45	0,23	0,00	0,00
4	10,20	11,16	0,54	0,25	0,00	0,00
5	9,67	10,82	1,07	0,28	0,04	0,00
6	10,11	11,12	7,27	0,11	0,00	0,00
7	9,13	9,74	1,10	0,11	0,00	0,00
8	9,65	10,84	0,89	0,11	0,00	0,00
9	5,92	7,06	2,37	0,22	0,00	0,00
10	9,52	9,91	0,85	0,27	0,05	0,00
11	7,83	9,14	0,56	0,12	0,00	0,00
12	0,31	0,41	0,20	0,07	0,00	0,00
13	9,67	9,99	2,47	0,28	0,00	0,00
14	6,04	7,12	1,09	0,22	0,00	0,00



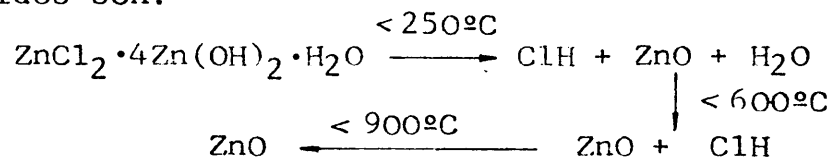
contenido en hidroxiclоруро son los que dan más pérdida de peso, como debe corresponder a la reacción de descomposición térmica:



Para estudiar las diferentes fases aparecidas en los tratamientos térmicos, así como la variación de los contenidos en cloruro con la temperatura se realizó el tratamiento térmico en horno de mufla, manteniendo las muestras a las temperaturas indicadas en la tabla 17 hasta pesada constante. En dicha tabla se observa que por encima de los 200° C no aparece la fase hidroxiclоруро de cinc 4:1 identificándose únicamente la fase óxido de cinc.

Si se observa la figura 32, en la que se representan las variaciones de los contenidos en ión cloruro de los precipitados en función de su temperatura de calefacción podemos deducir que el hidruro de cloro empieza a volatilizarse antes de los 400° C y que a 600° C el contenido en cloruros de todas las muestras es menor del 0,4 %.

Evidentemente, se puede afirmar, que las ecuaciones que representan las transformaciones estructurales de los sólidos son:



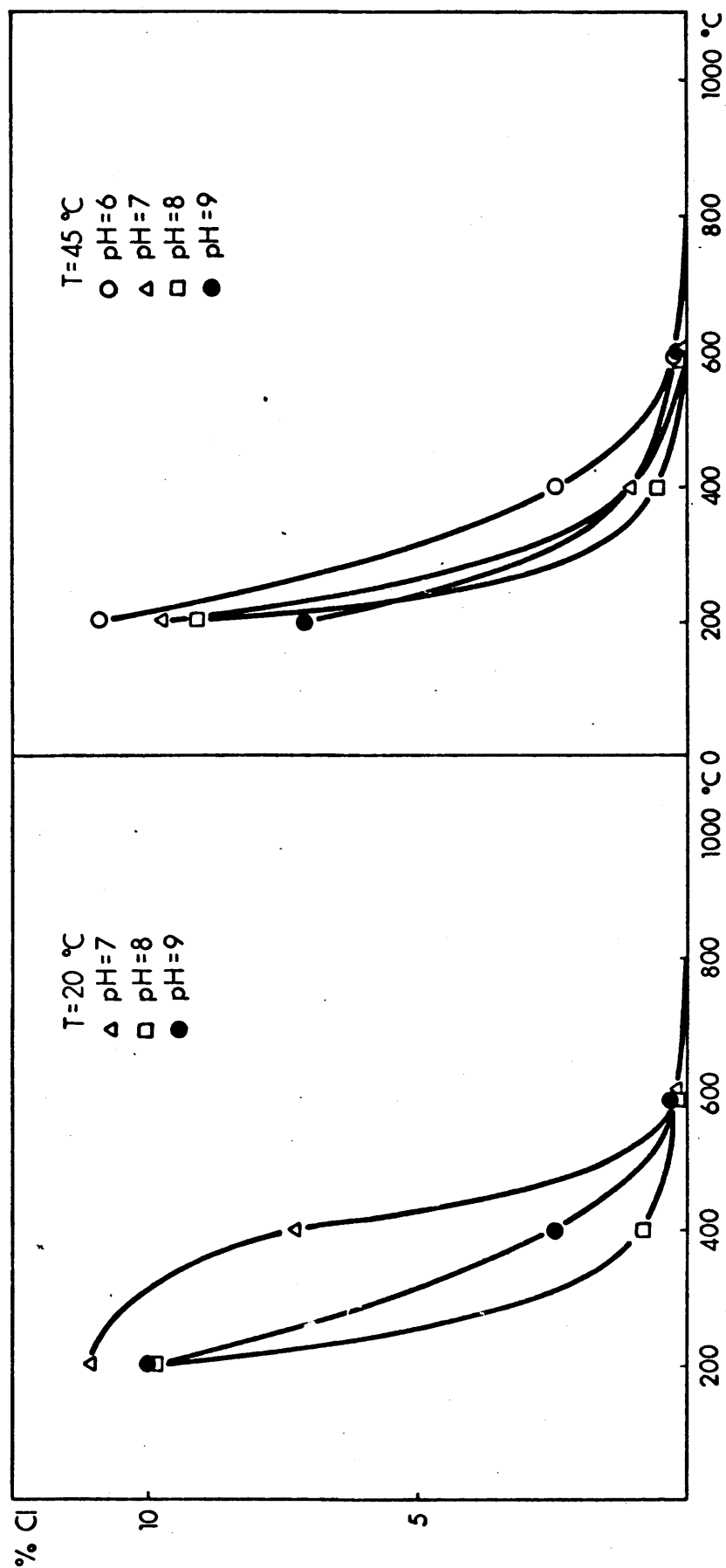


FIG. 32.- Representacion de las pérdidas de ión cloruro frente a la temperatura.

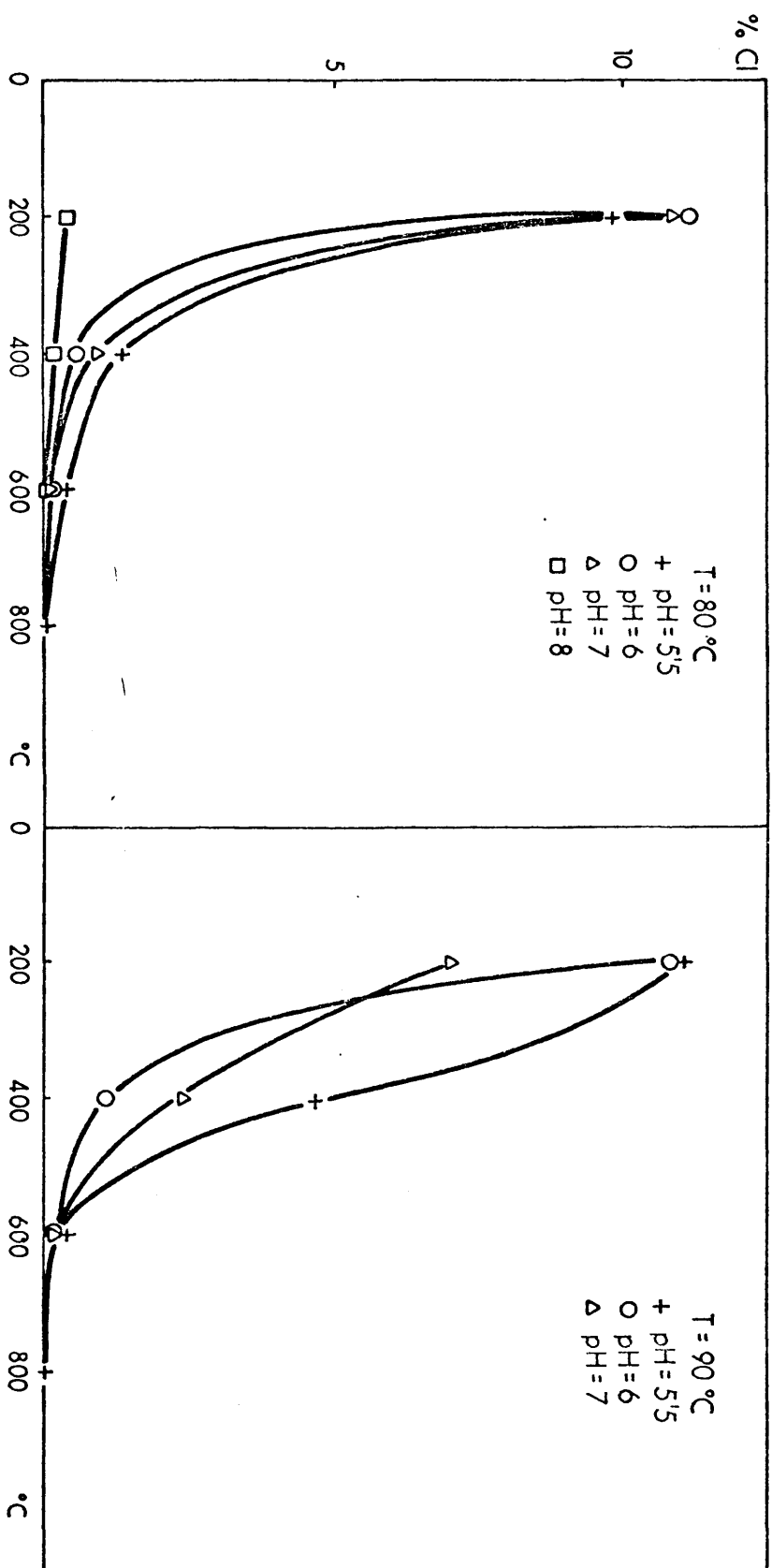


FIG. 32(Cont).- Representación de las pérdidas de ión cloruro frente a la temperatura.

#### IV - INTERPRETACION DE RESULTADOS



#### IV - INTERPRETACION DE RESULTADOS

Antes de iniciar el análisis sistemático para elaborar una teoría que explique y relacione las condiciones de obtención con las características químicas, físicas, técnicas y estructurales de nuestros sólidos conviene recordar que, el objeto de este trabajo era el de aconsejar el procedimiento más adecuado de obtención del precipitado para obtener un producto de calidad, exento de impurezas, con la máxima recuperación del cinc de las lejías y a la mayor velocidad.

Evidentemente las condiciones de operación fijan los rendimientos de recuperación del cinc por lo que influye el pH y la temperatura sobre la definición de un estado de equilibrio, así como sobre la composición química del producto precipitado, que debe tener una forma estable hacia la que evolucione a más o menos velocidad. Esta estructura esta intimamente vinculada con la morfología externa de las partículas y éstas, a su vez, deben condicionar las características de filtrabilidad de la suspensión en que se encuentre el precipitado. Por otra parte, los datos de la descomposición térmica resultan de inestimable valor para confirmar la composición química del producto precipitado, además de permitirnos conocer las condiciones óptimas para obtener el óxido de cinc de mejor calidad.

En consecuencia, para alcanzar por un razona-

miento lógico los objetivos propuestos al iniciar el trabajo se ordena este apartado en los siguientes puntos:

IV.1.- Relación entre la composición química de los sólidos y las condiciones de obtención.

IV.2.- Relación entre los rendimientos de recuperación de cinc y composición química.

IV.3.- Relación entre morfología externa y estructura.

IV.4.- Relación entre morfología externa y condiciones de filtrabilidad.

IV.1.- Relación entre la composición química de los sólidos y las condiciones de obtención.

Dos aspectos deben considerarse en este punto, las relaciones entre la composición química con las condiciones de precipitación y las de la composición después de los tratamientos térmicos.

De acuerdo con el apartado III.3.1.3. resulta que el contenido en cinc de los precipitados aumenta con la temperatura cuando se trabaja a pH constante; de igual forma, también aumentan los contenidos de este elemento con el pH de precipitación. Mientras tanto el contenido en cloruros disminuye con el aumento del pH y la temperatura.

Paralelamente, en el estudio de la composición potencial se descubre la existencia de dos pro-

ductos perfectamente identificados: el hidroxiclорuro de cinc 4:1 y el óxido de cinc (apartado III.3.3.4.). Los compuestos de estructura hidroxiclорuro de cinc se obtuvieron a pH bajos o temperaturas bajas mientras que a pH altos, o bien temperaturas elevadas, los precipitados estaban formados por hidroxiclорuros de cinc y óxido de cinc, lo que supone que inicialmente el precipitado es una hidroxisal que evoluciona hacia la formación de óxido apareciendo, al variar las condiciones de operación, las inevitables mezclas de ambos componentes.

En cuanto a los productos calcinados, los experimentos de descomposición térmica confirman en todos los casos la evolución de cualquier muestra por deshidratación y posterior eliminación de cloruros hacia el producto más rico en cinc que es el óxido. Su contenido crece de forma muy clara al incrementarse las temperaturas de calcinación. La influencia del tiempo de calefacción a temperatura fija sobre el contenido en cinc del producto resultante depende de la temperatura elegida y en cualquier caso es una variable de segundo orden.

Por tanto, si se desean obtener productos con el más elevado contenido en ZnO se debe precipitar a temperaturas altas (80° C) y pH entre 7 y 8. Si aún se desea mayor concentración de cinc habrá que acudir a la calcinación y con ella habrá que definir el



óptimo económico de las variables temperatura y tiempo de calefacción para conseguir la calidad del óxido cinc que interese.

#### IV.2.- Relación entre rendimientos de recuperación de cinc y composición química.

Un aspecto muy importante relacionado con la economía del procedimiento de recuperación del cinc está centrado sobre el estudio de los rendimientos en la precipitación y la calidad de los productos.

En el apartado III.1.6. se indicaba como para obtener rendimientos de precipitación de cinc superiores al 95 por ciento hay que trabajar a  $\text{pH} = 6$  y temperaturas de  $80^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ , a  $\text{pH} = 7$  entre  $20^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ , ó a  $\text{pH} = 8$  a  $20^{\circ}\text{C}$  y  $45^{\circ}\text{C}$ . Los productos precipitados en estas condiciones (apartado III.3.1.3) presentan los más elevados contenidos en cinc, las menores concentraciones en cloro, y la mayor proporción de óxido de cinc frente a hidroxiclорuro, favoreciéndose estas tendencias cuanto más elevada es la temperatura de operación. Es decir, el proceso transcurre como si la mayor rapidez de precipitación evitase la nucleación de hidroxiclорuros y precipitase directa y preferentemente el óxido de cinc, que es el producto principal que se pretende con el proceso. En consecuencia, con la triple intención de obtener la máxima recuperación del cinc de las lejías, el precipitado más puro y concentrado en ese elemento y a la mayor velocidad se re-

comienda actuar en las condiciones apuntadas que proporcionan los menores tiempos de residencia en contacto con las lejías cloruradas, tanto por lo que tiene de economía en el empleo de los medios de producción como por lo que mejora la calidad del producto.

Por otra parte, con los datos suministrados por el análisis termogravimétrico, se confirma que los precipitados a que nos estamos refiriendo son también los de mejor calidad por su más elevado contenido en óxido de cinc, lo que facilita la posible eliminación de agua y cloruros por calcinación tanto mejor cuanto más elevado es el pH de precipitación de los productos seleccionados.

Como se ha podido observar existe realmente una estrecha relación entre las condiciones de obtención de los productos con más altos contenidos en óxido de cinc y los más elevados rendimientos de precipitación del cinc contenido en las lejías.

#### IV.3.- Relación entre morfología externa y estructura

Comparando los datos obtenidos en el estudio de las estructuras, fig. 29, con las formas de las partículas, fig. 27, se observa cualitativamente una estrecha relación entre ellas. Las dos estructuras puras que presentan nuestros productos:  $\text{ZnO}$  y  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se corresponden practicamente con las formas acicular y hexagonal.

Existen, sin embargo, algunos productos

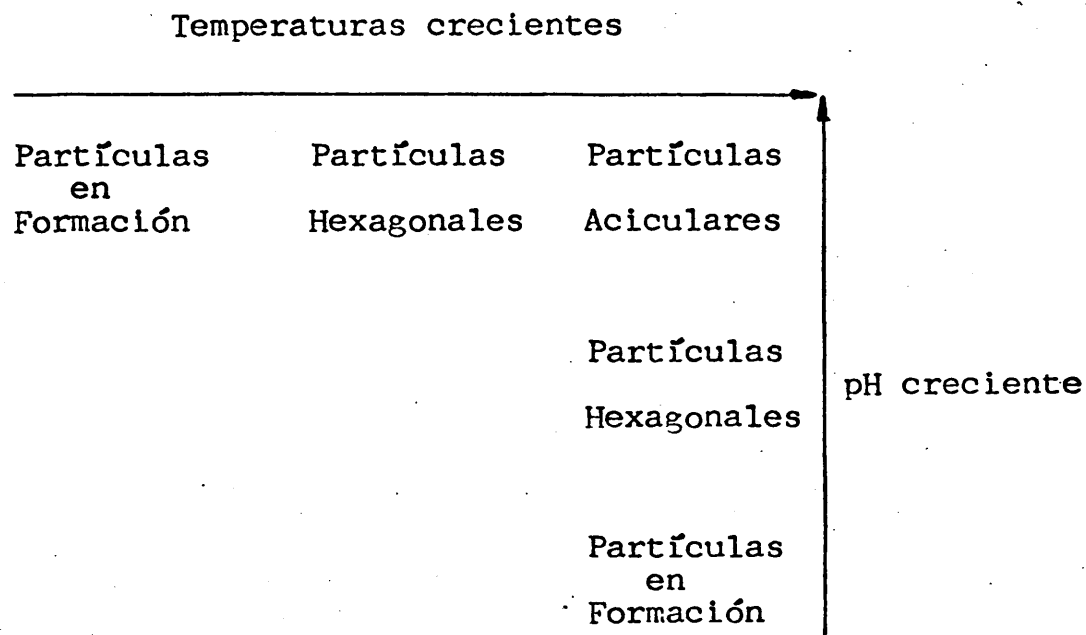
que resultan excepciones a esta afirmación, como son los productos obtenidos a  $\text{pH} = 7$  y  $20^{\circ}\text{C}$  que presentan forma acicular cuando debería corresponderle forma hexagonal por su estructura de hidroxiclорuro de cinc. En casos como este cabe la posibilidad de que la forma que aparece como acicular pertenezca a estructuras hexagonales, porque las partículas aciculares pueden ser prismas hexagonales de un tamaño tan pequeño que no puedan ser identificados con la capacidad de resolución del microscopio en las condiciones en que se ha trabajado.

El caracter eminentemente aplicado de nuestra investigación y las dificultades experimentales para analizar este fenómeno de forma inmediata impiden el que se pueda emitir un diagnóstico definitivo en torno a este interesante hecho.

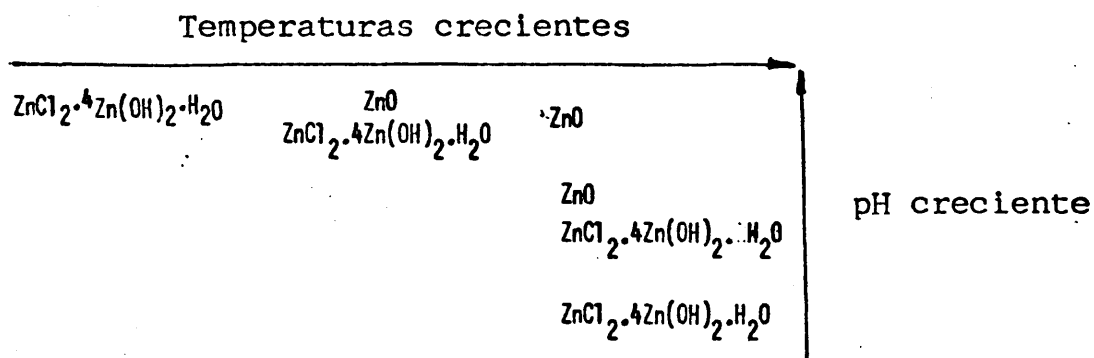
También se observa como precipitando en las condiciones menos enérgicas ( $\text{pH}$  y temperaturas bajas) se obtienen precipitados sin forma definida, en formación, o hexagonales, que corresponden a productos formados preferentemente por el hidroxiclорuro de cinc 4:1, mientras que en las condiciones más enérgicas ( $\text{pH}$  y temperaturas altas) se obtienen practicamente siempre partículas aciculares que corresponden como se ha dicho en apartados anteriores a óxido de cinc.

Por consiguiente, se puede establecer una secuencia en la evolución de la forma de las partícu-

las al variar las condiciones de obtención que se puede representar con el diagrama:

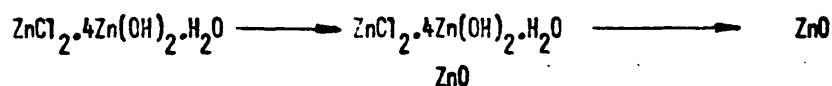


que es totalmente similar al propuesto para la variación de las estructuras



Con lo que se establece el paralelismo que guardan la forma y estructura de nuestros sólidos tanto en su evolución como en su estado final, que viene reflejado por las ecuaciones:

Partículas en Formación  $\longrightarrow$  Partículas Hexagonales  $\longrightarrow$  Partículas Aciculares



#### IV.4.- Relación entre morfología externa y condiciones de filtrabilidad

En el apartado III.2.7 se apuntaba, al estudiar las variaciones de la resistencia específica de las tortas, que existía un diferente comportamiento entre los productos obtenidos a pH bajos y altos. Para los productos obtenidos a pH = 5,5 y 45°C y pH = 6 y 20°C los precipitados presentan valores de  $\alpha$  anómalos debido a las pequeñas cantidades de precipitado que se obtuvieron, por lo que no ha sido posible el posterior estudio de los precipitados. En las otras muestras se observa que los valores de la resistencia específica de la torta aumenta con el pH de precipitación manteniendo la temperatura constante excepto para la temperatura de 80°C, con lo que el valor máximo de  $\alpha$  corresponde a pH = 9 y 45°C. Parece conveniente apuntar que el

producto representativo de la filtrabilidad de la muestra será el que se recoge al final de la operación puesto que entonces se descargaría la suspensión y realizaría industrialmente el filtrado.

De todas maneras, el parámetro que permite evaluar globalmente las características de filtrabilidad del precipitado es la superficie filtrante necesaria para obtener una producción de 100 Kg./hr. de precipitado seco ya que su cálculo encierra el manejo de las resistencias específicas de la torta y del medio filtrante.

Con objeto de reunir el mayor número de observaciones que permitan elaborar un resumen en el que se contemplen las características fundamentales de nuestros precipitados se ha elaborado la figura 33 en la que en unas coordenadas cartesianas, en que se representan las condiciones de obtención del precipitado, se puede localizar cada producto y dentro de su recuadro correspondiente puede leerse: la composición química cualitativa, el sistema cristalino a que pertenece, el diámetro medio de partícula  $d_m$ , la desviación típica  $\sigma$ , la resistencia específica  $\alpha$ , y la superficie filtrante para 100 Kg/hr. de precipitado A.

Así resulta que los precipitados que ofrecen las mejores condiciones de filtración son los obtenidos a temperaturas más altas, que corresponden a sistemas cristalinos puros y con una concentración más

pH

9	Hexagonal $\alpha$ = 9,0881.10 <sup>4</sup> clma = 1,146 $\sigma$ = 0,503 A = 98,35	HC Acicular $\alpha$ = 12,3119.10 <sup>4</sup> clma = 2,127 $\sigma$ = 0,950 A = 112,33	HC ZnO		
	Acicular $\alpha$ = 8,5218.10 <sup>4</sup> clma = 0,985 $\sigma$ = 0,279 A = 77,52	HC ZnO En Formación $\alpha$ = 11.27.10 <sup>4</sup> A = 87,83	HC ZnO	Acicular $\alpha$ = 2.9093.10 <sup>4</sup> clma = 0,344 $\sigma$ = 0,047 A = 53,39	
8	Acicular $\alpha$ = 3,0100.10 <sup>4</sup> clma = 0,098 $\sigma$ = 0,029 A = 45,47	HC En Formación $\alpha$ = 6,10.10 <sup>4</sup> A = 58,73	HC	Hexagonal-Acicular $\alpha$ = 4,9255.10 <sup>4</sup> clma = 0,335, $\sigma$ = 0,141 A = 40,26	HC ZnO Acicular $\alpha$ = 3,0829.10 <sup>4</sup> clma = 0,216 $\sigma$ = 0,067 A = 37,23
				Hexagonal $\alpha$ = 6,5770.10 <sup>4</sup> clma = 1,354 $\sigma$ = 0,562 A = 64,47	HC ZnO Hexagonal $\alpha$ = 1,5524.10 <sup>4</sup> clma = 0,727 $\sigma$ = 0,361 A = 26,22
6		En Formación A = 65,76 $\alpha$ = 4,46.10 <sup>4</sup>	HC		
				En Formación A = 43,51 $\alpha$ = 3,23.10 <sup>4</sup>	HC Hexagonal $\alpha$ = 1,5199.10 <sup>4</sup> clma = 0,707 $\sigma$ = 0,342 A = 27,02
5,5					

Nota: HC Hidroxicloruro de cinc

Temperatura de precipitación

Fig. 33 - Características de los precipitados

elevada de óxido de cinc.

Se pueden indicar también algunas tendencias que no podemos afirmar debido al insuficiente número de datos de que disponemos. En este sentido resulta:

- 1º.- Que aparece un mínimo de la superficie de filtración necesaria cuando el precipitado se obtuvo a  $\text{pH} = 7$  y temperaturas de  $45^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , y que al aumentar la temperatura a  $90^{\circ}\text{C}$  se desplaza a  $\text{pH} = 6$ .
- 2º.- En las partículas aciculares y hexagonales los valores de la resistencia específica aumentan al aumentar el tamaño medio de partícula.
- 3º.- Al crecer las dispersiones que presentan los tamaños de partícula aumenta la resistencia específica de la torta debido probablemente a la disminución de la porosidad del lecho.
- 4º.- También se observa como al aumentar el tamaño medio de partícula crece la dispersión y con ella la superficie necesaria para la filtración de una muestra normalizada, lo que hace suponer un mayor entramado entre los diferentes tamaños de partícula.

Estas observaciones ya están siendo tomadas en cuenta en los trabajos que como continuación del que ahora se presenta se están desarrollando en los laboratorios de la Cátedra de Química Industrial de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense.





## V - CONCLUSIONES



## VII - CONCLUSIONES

La investigación desarrollada para el estudio de la oxiprecipitación del cinc contenido en las lejías resultantes de la elución de las columnas de cambio de ión, de que se da cuenta en esta Memoria, además de presentar la influencia de las condiciones operativas sobre las características de los sólidos obtenidos, permite establecer las siguientes conclusiones:

- 1º.- El empleo de turboagitadores muy revolucionados en la oxiprecipitación de disoluciones de cinc es un medio adecuado para obtener oxi-hidróxidos de cinc de diferente composición.
- 2º.- El máximo rendimiento en la recuperación del cinc disuelto, así como las mayores velocidades para la oxiprecipitación, se consiguen trabajando a  $\text{pH} = 7$  y temperaturas superiores a  $80^{\circ}\text{C}$ . Se ha comprobado que los productos obtenidos en estas condiciones son los más ricos en cinc, por su más elevada concentración en  $\text{ZnO}$ , lo que a su vez proporciona las mejores características para su posterior separación por filtración.
- 3º.- La oxiprecipitación de disoluciones de cinc conduce a la obtención de un

precipitado constituido por el sistema óxido de cinc-hidroxiclорuro de cinc 4:1.

La temperatura de precipitación es la variable que más influye sobre las características del sólido precipitado, que tiende a incrementar su contenido en óxido de cinc a medida que aumenta aquella.

En cuanto al aumento del pH del medio en que se realiza la precipitación también favorece, aunque con menor intensidad, la formación de óxido de cinc.

4º.- Se confirma la lógica correspondencia entre composición química, estructura, y forma de las partículas, de manera que la cristalinidad aumenta al incrementarse las concentraciones de óxido de cinc que proporciona partículas aciculares cuando se precipita a las temperaturas y pH más altos.

5º.- El menor tamaño medio de partícula y la mayor homogeneidad de las mismas se consigue trabajando a  $\text{pH} = 7$  cualquiera que sea la temperatura de trabajo.

6º.- Se confirma el mecanismo de la descomposición térmica del hidroxiclорuro de cinc 4:1 en la que se destaca que a

600°C el contenido en cloruros de cualquier tipo de muestras es siempre inferior a 0,4 por ciento. Conviene señalar que en los precipitados obtenidos en las condiciones óptimas señaladas en la conclusión nº 2 el contenido en cloruros es de 0,2 por ciento.

## VI.- BIBLIOGRAFIA

## VI.- BIBLIOGRAFIA

1. Jimenez Gómez, S.: Patente Española nº 270.868. Octubre 1961.
2. Vian Ortuño, A., Jimenez Gómez, S., y Diez Vilches, A.: Patente Española nº 326.551. Mayo 1966.
3. Vian Ortuño, A., Jimenez Gómez, S., Quincoces Morales, J.M. , y López Mateos, F.: Patente Española nº 365.800. Abril 1969.
4. López Mateos, F.: Eliminación de los cloruros retenidos en los productos de precipitación de cinc en las lejías eluidas del procedimiento PE-17. Comunicación interna Piritas Españolas. Noviembre 1970.
5. Olmos, E.: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Madrid. 1962.
6. Kobe, K.A.: Ind. Eng. Chem., 37,5,429. 1945.
7. Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., y Arribas Jimenez, S.: Química Analítica Cualitativa. Edt. Paraninfo. Madrid. 1970.
8. Lucena Conde, F., y Vicente Pérez, S.: Química Analítica Cualitativa. Edt. Paraninfo. Madrid 1970.
9. Ruth, B.F., Montillon, G.H., y Montanna, R.E.: Ind. Eng. Chem., 25,153,1933.
10. Sperry, D.R.: Ind. Eng. Chem., 18,276, 1926.
11. Millen, Mc. y Webber, H.A.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 34,708,1938.
12. Carman, P.C.: J. Soc. Chem. Ind., 52,280T,1933. 53 159T,1934,53,301T,1934.
13. Walas, S.M.: Trans. Inst. Chem. Engrs., 42,783,1946.



14. Hoffing, E.H., y Lockhart, F.J.: Chem. Eng. Progress., 47,3,1951.
15. Grace, H.P.: Chem. Eng. Progress., 49,303,367,427, 1953.
16. Ingmason, W.L.: Chem. Eng. Progress., 49,783,1953.
17. Feitknecht, W.: Die fasten hydroxisalzen zweiwertiger metalle. Forts. Chem. Forsch., 2,670,1953.
18. Feitknecht, W.: The solid hudroxysalts of bivalent metals. Traducido por Hudswell, F., A.E.R.E. Lib/Trans. 622.88 pp. Herwell Berks. 1956.
19. Oswald, H.R., y Feitknecht, W.: Helv. Chim. Acta., 44, 847,1961.
20. Oswald, H.R., y Feitknecht, W.: Helv. Chim. Acta, 47 272, 1964.
21. Feitknecht, W., Cano Ruiz, J., y Oswald, H.R.: Anales de la Re l Soc. de Física y Química, 54B,175,1958.
22. Cano Ruiz, J., Aragón de la Cruz, F., y García Marti-  
nez, O.: Anales de la Real Soc. de Física y Química  
56B, 31, 1960.
23. García Martinez, O., Cano Ruiz, J., y Gutierrez Rios,  
E.: Anales de la Real Soc. de Física y Química, 58B,  
615,1962.
24. García Martinez, O., Cano Ruiz, J., y Gutierrez Rios,  
E.: Anales de la Real Soc. de Física y Química, 62B,  
1966.
25. Cruz Cumplido, M<sup>a</sup> Isabel, Cano Ruiz, J., y Gutierrez  
Rios, E.: Anales de la Real Soc. de Física y Química,  
60B, 839, 1964.
26. Aycart, J., García Martinez, O., y Cano Ruiz, J.: Ana-  
les de la Real Soc. Española de Física y Química, 62B,  
1966.

27. García Martínez, O., y Cano Ruiz, J.: Anales de la Real Soc. de Física y Química, 63B, 325, 1967.
28. Feitknecht, W., Oswald, H.R., y Forsberg, H.E.: Chimia, 13, 113, 1950.
29. Nowacki, W., y Silverman, J.N.: Zeits. Krist., 115, 21, 1961.
30. Wyckoff, R.W.G.: Crystal Structures. 2ª Ed. Vol. 1. Interscience. Nueva York. pag. 11-12, 1963.
31. Herdan, G.: Small particle statistic. Elsevier Pub. Co. Amsterdam, 1953.
32. Nylén, P., y Sunderland, E.: E. Modern Surface Coatings. Interscience Pub. Londres, 1965.
33. Patterson, D.: Pigments. Elsevier Pub. Co. Amsterdam, 1967.
34. Scherrer, P.: Göttinger Nachrichten, 2, 98, 1918.
35. Norma UNE nº 22.126. Plomo, cobre y cinc en piritas, minerales afines y residuos de su tostación. Determinación del cinc total.
36. Sugata, E. Yokota, H. y Kitahase, K.J.: Electron Microscopy. Japan, 7, 19-20, 1959.
37. Patterson, D.: Pigments. Elsevier Pub. Co. Londres, pag. 102-131, 1967.
38. Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data. A.S.T.M. Special Technical Pu., nº48B 1950.
39. Wolff, P.M. Acta Crystallorgr., 6, 359, 1953.
40. Mata, A., Aycart, J., García, O., y Cano, J.: Anales de la Real Soc. Española de Física y Química, 63B, 331, 1967.